

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

1964

№ 4

УДК 541.64+678.744

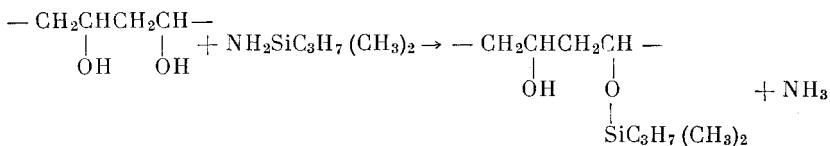
СИНТЕЗ ДИМЕТИЛПРОПИЛ- И ДИМЕТИЛФЕНИЛСИЛИЛЬНЫХ ЭФИРОВ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

К. В. Белогородская, С. Н. Ушаков

Как было показано в предыдущих исследованиях, при взаимодействии триалкиламиносиланов с поливиниловым спиртом (ПС) образуются кремниевые эфиры ПС, а именно, триэтилсilyльный и диметилбутилсilyльный эфиры [1, 2]. Синтез был осуществлен в среде пиридинина при 100°. Такой же метод применен для получения новых кремниевых эфиров, а именно, диметилпропилсilyльного и диметилфенилсilyльного.

Получение диметилпропилсilyльного эфира поливинилового спирта. Для синтеза был использован диметилпропиламиносилан, полученный из диметилпропилхлорсилана по методике, описанной для получения триэтиламиносилана [3]. При выделении и очистке продукта фракционированной разгонкой при 104° наблюдается значительная конденсация с образованием димера, что нежелательно. Поэтому в синтезах ПС использовали вещество непосредственно после отгонки эфира при 18° в вакууме (20 мм).

Реакция идет по схеме:



В реакционную колбу, где проводили предварительное набухание ПС (мол. вес 27 000, содержание ацетильных групп 1,03%) в пиридине при 100°, вводили по каплям аминосилан. В течение 0,5–1 часа происходило полное растворение полимера в реакционной массе. Спустя 5–7 час., в зависимости от соотношения компонентов, полимер выделялся из раствора в виде смолы белого или слегка желтоватого цвета, плавающей на поверхности. Продукт отделяли, очищали двукратным переосаждением из петролейного эфира в метанол и сушили при 18–20° в вакууме (4 мм). Полученный полимер анализировали на содержание C, H, Si и на содержание OH (по методу Верлея). Для полученного полимера снят ИК-спектр поглощения (рис. 1, a). Некоторые результаты опытов представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, получены кремниевые эфиры ПС со степенью замещения от 55 до 96,5 мол. %. С увеличением времени реакции и избытка аминосилана возрастает степень замещения (рис. 2, a).

Скорость реакции замещения больше в первый период. Так, уже за 5 час. полимер достигал степени замещения ~60–65 мол. % (при соотношении 1 : 2), что связано в основном с гомогенным течением реакции. В последующий период скорость замещения уменьшается, очевидно, вследствие того, что при степени замещения ~65–75 мол. % полимер теряет способность растворяться в пиридине и всплывает на поверхность в виде вязкой смолы. По-видимому, имеют также значение стерические препятствия, создаваемые эфирными звеньями.

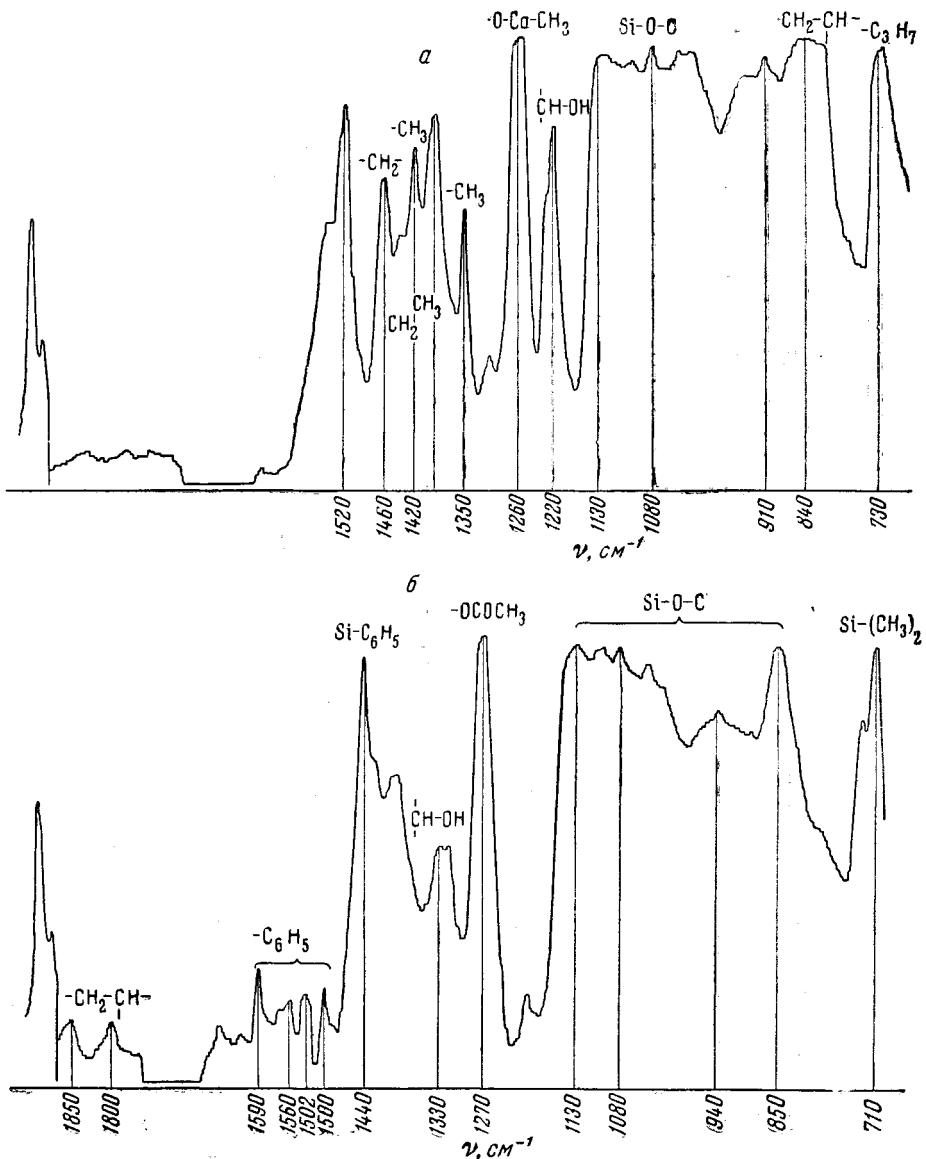


Рис. 1. ИК-спектр поглощения:

а — сополимер винилового спирта, винилацетата и диметилпропилсilyльного эфира винилового спирта; б — сополимер винилового спирта, винилацетата и диметилфенилсilyльного эфира винилового спирта

Сравнение кривых 1 и 2 (рис. 2, а), снятых при разных соотношениях, показывает, что с увеличением избытка аминосилана значительно возрастает скорость замещения, но характер замещения сохраняется.

Растворимость и водопоглощение сopolимеров зависят от степени замещения и представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, с возрастанием степени замещения увеличивается растворимость в неполярных растворителях и несколько снижается водопоглощение.

Все полученные полимеры представляют собой бесцветную каучукоподобную массу, имеющую хорошую адгезию к стеклу, коже, пластмассам и дереву.

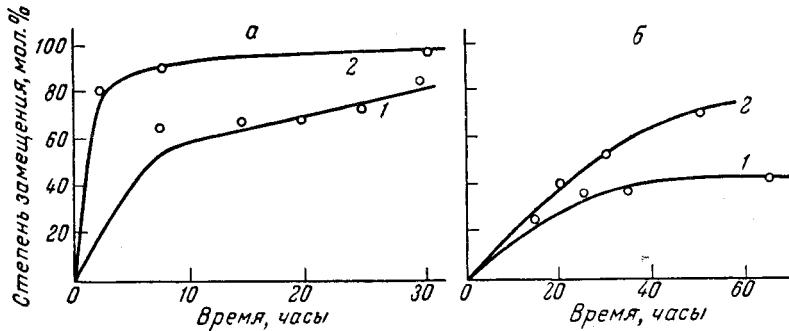


Рис. 2. Зависимость степени замещения от времени реакции: а — для диметилпропилсилильного эфира ПС:
 1 — соотношение 1 : 2; 2 — соотношение 1 : 4;
 б — для диметилфенилсилильного эфира ПС:
 1 — соотношение 1 : 2,2; 2 — соотношение 1 : 3

Таблица 1

Получение сополимеров винилового спирта и диметилпропилсилильного эфира винилового спирта
 (Среда — пиридин, 100°)

Молярное соотношение компонентов	Продолжительность, часы	Содержание кремния, %	Степень замещения, мол. %	Содержание OH-групп, %	Содержание звеньев винилового спирта, мол. %
1 : 2	4	16,55	64,75	2,76	20,1
1 : 2	9	16,9	66,4	2,47	16,3
1 : 2	19	17,5	73,7	1,57	12,2
1 : 2	24	18,5	84,3	0,71	5,8
1 : 3	5	15,55	55,0	6,07	38,0
1 : 4	2,5	18,4	80,4	2,02	15,3
1 : 4	5	18,9	91,5	1,07	8,6
1 : 4	30	19,25	96,5	—	—

П р и м е ч а н и е. При расчете степени замещения не учитывались ацетильные группы и потери гидроксильных групп в процессе реакции, которые составляют 8—12 мол. %.

Таблица 2

Растворимость и водопоглощение сополимеров винилового спирта и диметилпропилсилильного эфира винилового спирта

Степень замещения, мол. %	Растворители										Водопоглощение, %
	вода	метанол	этанол	акетон	пиридин	диоксан	бензол	петролейный эфир	хлорэтан	CHCl ₃	
55,0	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+
66,4	++	—	—	—	—	+	++	++	++	++	++
80,4	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+
96,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

П р и м е ч а н и е. + — растворяется, — не растворяется, н — набухает.

Получение диметилфенилсилильного эфира поливинилового спирта. Схема реакции аналогична приведенной выше.

Диметилфениламиносилан синтезировали из диметилфенилхлорсилана по методике, аналогичной методике получения триэтиламиносилана. Аминосилан очищали перегонкой при 192°. Получение диметилфениламиносилана подтверждалось данными элементарного анализа и ИК-спектром.

Получение кремниевого эфира проводили в условиях, аналогичных описанным выше для диметилпропилсиллильного эфира. В первый период (2–5 час.) реакция протекала гетерогенно, затем происходило полное растворение. Полимеры выделяли из раствора осаждением в петролейный эфир, очищали двукратным переосаждением из бензольного раствора в петролейный эфир.

Строение полученных полимеров подтверждалось элементарным анализом, содержанием гидроксильных групп по Верлею и ИК-спектром поглощения (рис. 1, б). Результаты некоторых опытов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Получение сополимеров винилового спирта и диметилфенилсиллильного эфира винилового спирта
(Среда — пиридин, 100°)

Молярное соотношение компонентов	Продолжительность реакции, часы	Содержание кремния, %	Степень замещения, мол. %	Содержание OH-групп, %	Содержание звеньев винилового спирта, мол. %
1 : 2,2	30	10,8	36,4	7,37	45,7
1 : 2,2	35	11,21	38,0	4,87	36,4
1 : 2,2	45	11,6	41,0	5,25	39,1
1 : 2,2	65	11,85	43,0	5,06	37,6
1 : 3	15	9,1	25,4	11,9	63,8
1 : 3	20	11,54	40,1	9,25	55,7
1 : 3	30	12,97	54,8	4,38	33,9
1 : 3	50	14,35	71,9	1,94	17,5
1 : 4	6	14,60	66	4,26	33,2
1 : 4	33	14,79	79,3	—	—

Как видно из табл. 3, получены полимеры, содержащие от 25 до 90 мол. % силильных звеньев. Степень замещения возрастает с увеличением времени реакции и избытка аминосилана (рис. 2, б).

Для полученных полимеров с разными степенями замещения определяли растворимость, температуру стеклования и водопоглощение; результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Растворимость, поглощение и температура стеклования T_c сополимеров винилового спирта и диметилфенилсиллильного эфира винилового спирта

Степень замещения, мол. %	Растворители										Водопоглощение, %	T_c , °C	
	вода	метанол	этанол	акетон	пиридин	диоксан	бензол	петролейный эфир	дихлорэтан	CHCl_3	CCl_4		
25,4	—	—	+	+	+	+	+	—	+	+	+	0,49	21,0
40,1	—	—	—	++	++	++	++	—	++	++	++	0,27	18,0
49,5	—	—	—	++	++	++	++	—	++	++	++	—	—
54,8	—	—	—	++	++	++	++	—	++	++	++	—	—
64,0	—	—	—	++	++	++	++	—	++	++	++	—	—
71,8	—	—	—	++	++	++	++	—	++	++	++	—	—
78,7	—	—	—	+	+	+	+	—	+	+	+	0,21	14,0

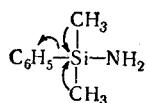
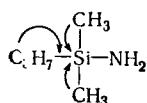
П р и м е ч а н и е. + — растворяется, — не растворяется, — пахнет.

Все полимеры нерастворимы в воде и хорошо растворимы в неполярных растворителях (бензол, пиридин, диоксан), даже при большом содержании (~70%) OH-групп.

Диметилфенилсиллильные эфиры представляют собой светлые или бесцветные каучукоподобные продукты, обладающие большой адгезией.

При сравнении скоростей замещения гидроксильных групп ПС на диметилпропилсилокси- и диметилфенилсилокси-группы при одинаковых условиях оказывается, что значительно быстрее протекает замещение в первом случае. Так, например, при соотношении 1 : 3 за 5 час. в случае диметилпропиламиносилана была достигнута степень замещения 55 мол. %, а в случае диметилфениламиносилана при таком же соотношении за 15 час.— 25,4 мол. %.

Такое различие может быть объяснено различием в реакционной способности диметилпропиламиносилана и диметилфениламиносилана. При рассмотрении влияния пропильного и фенильного радикала видно, что электронодонорный характер пропильного радикала ведет к ослаблению связи Si—N, а следовательно, к увеличению реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения. Фенильный радикал, являясь электроноакцепторным, наоборот, упрочняет связь Si—N.



Дальнейшее исследование реакций триалкиламиносиланов с ПС позволит получить новые силильные эфиры ПС, а также более полно выяснить влияние радикалов на реакционную способность аминосиланов.

Выходы

1. Впервые получены диметилпропилсилильный и диметилфенилсилильный эфиры поливинилового спирта с разными степенями замещения.
2. Установлено, что степень замещения возрастает с увеличением продолжительности реакции и избытка аминосилана.
3. Исследованы некоторые свойства продуктов реакции: растворимость, водопоглощение, температура стеклования. Установлено, что с увеличением степени замещения повышается растворимость в неполярных растворителях, понижается температура стеклования и водопоглощение.
4. Установлено, что скорость реакции зависит от реакционной способности триалкил(арил)аминосилана, а именно, скорость замещения на диметилпропилсилильные группы значительно больше, чем на диметилфенилсилильные группы.

Технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
15 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, К. В. Белогородская, Докл. АН СССР, **134**, 4115, 1960.
2. С. Н. Ушаков, К. В. Белогородская, С. Г. Бондаренко, Высокомолек. соед., **4**, 704, 1962.
3. К. А. Андреанов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955.

SYNTHESIS OF DIMETHYLPROPYL AND DIMETHYLPHENYLSILYL ETHERS OF POLYVINYL ALCOHOL

K. V. Belogorodskaya, S. N. Ushakov

Summary

Methods are described for preparing derivatives of polyvinylalcohol, namely its dimethylpropyl and dimethylphenylsilyl ethers. Polymers of varying degrees of substitution have been obtained. The dependence of the degree of substitution upon the reaction time and excess of trialkyl(aryl)aminosilane and the solubility and swelling of the products of various degrees of substitution have been determined.