

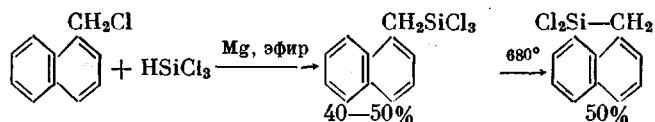
4. Р. В. Басова, А. А. Арест-Якубович, Д. А. Соловых, Н. В. Десятова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 149, 1067, 1963.
 5. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 149, 368, 1966.
 6. Р. В. Басова, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомолек. соед., А9, 339, 1967.
 7. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, J. Phys. Chem., 69, 612, 1965.
 8. А. А. Арест-Якубович, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 167, 1069, 1966.
 9. Ю. Л. Спирин, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 146, 368, 1962.
 10. D. J. Worsfold, S. Bywater, Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 7, 41, 1966.
 11. F. S. Dainton, G. C. East et al., Makromolek. Chem., 89, 257, 1965.
-

УДК 541.64:678.84

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 1,1-ДИГИДРОКСИ-1-СИЛААЦЕНАФТЕНА

*К. А. Андрианов, В. И. Пахомов, В. М. Гельперина,
Д. Н. Мухина*

Полимеры на основе 1,1-дигидрокси-1-силааценафтина ранее не исследовались. Исходным продуктом для получения 1,1-дигидрокси-1-силааценафтина является 1,1-дихлор-1-силааценафтен, для синтеза которого предложены два метода: высокотемпературная конденсация трихлорсилана с α -метилнафталином и реакция дегидроциклизации α -(дихлорсил)метилнафталина [1]. Получаемый по первому методу 1,1-дихлор-1-силааценафтен (ДХСА) содержит трудно отделяемую примесь α -нафтилтрихлорсилана. Поэтому мы использовали второй метод, позволяющий получать ДХСА с выходом $\sim 50\%$.



При гидролизе ДХСА в мягких условиях с хорошим выходом ($\sim 90\%$) образуется 1,1-дигидрокси-1-силааценафтен (ДГСА) — твердый кристаллический продукт с т. пл. 122—123°. В твердом состоянии он достаточно устойчив, однако даже в разбавленных растворах легко образует продукты конденсации, содержащие шесть — восемь мономерных звеньев. Судя по невысокому содержанию гидроксильных групп (0,7%), продукты конденсации представляют собой главным образом циклические соединения.

При термической поликонденсации ДГСА при 200—250° в токе азота или в вакууме уже в течение первых 50—20 мин. образуются неплавкие при температуре реакции, нерастворимые, набухающие в толуоле и диметилформамиде продукты. Дальнейшее нагревание не приводит к видимым изменениям полимера. При повышении температуры поликонденсации до 300—340° происходит сильное потемнение образцов. Как показывает термомеханическая кривая (рис. 1, кривая 1), полимер размягчается в интервале 100—140°, деформация достигает 80% и остается постоянной при дальнейшем нагревании до 320°.

Продукт конденсации, образовавшийся из эфирного раствора ДГСА, при нагревании также образует неплавкий и нерастворимый полимер. Од-

нако, как показывает термомеханическая кривая (рис. 1, кривая 2), у полимера имеется область высокоэластического состояния в интервале 170—280°. Полимер, вероятно, разлагается при температуре выше 340°.

Поликонденсация ДГСА при 200—250° в токе азота или в вакууме в присутствии 0,05—0,1% KOH приводит к получению растворимых в диметилформамиде и ксилоле плавких низкомолекулярных продуктов ($\eta_{ud} < 0,05$). Увеличение продолжительности реакции до 45 час. и повышение температуры до 250° приводят к образованию полимера с кипящим температурным коэффициентом 150°, растворимого в воде и спирте.

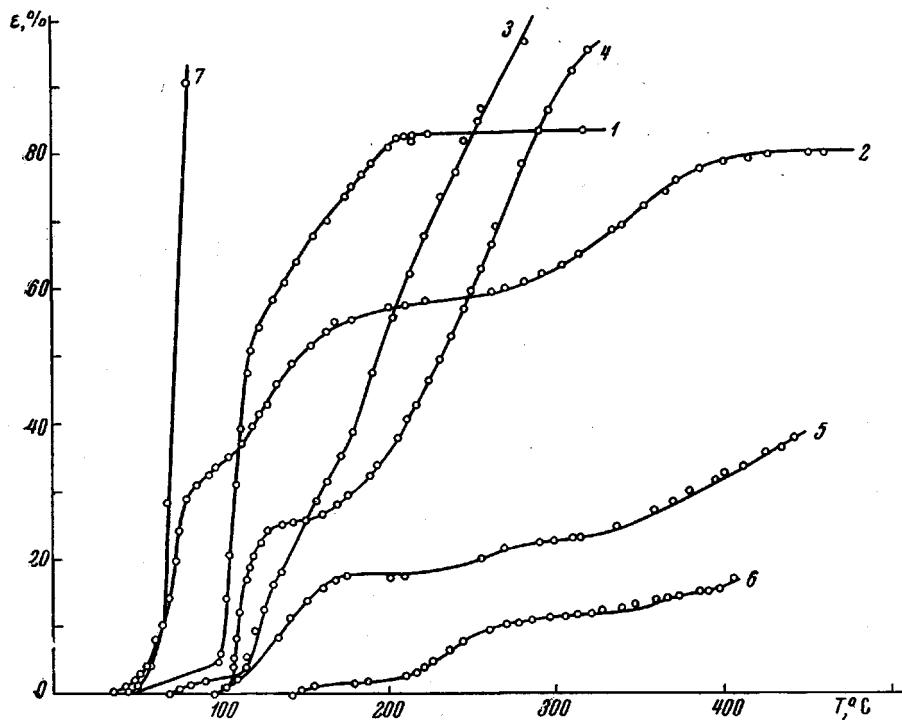


Рис. 1. Термомеханические кривые полимеров ДГСА

Обозначения кривых соответствуют номерам опытов в табл. 1

шение температуры с 200 до 250° приводит к повышению температуры плавления и появлению области высокоэластического состояния в интервале 130—160° (рис. 1, кривые 3 и 4).

Потемнение и разрушение образцов полимера при термомеханических исследованиях может происходить вследствие быстрого окисления полимера при высоких температурах, так как сила аценафтеновый цикл, образующийся с хорошим выходом при 680°, является, по-видимому, достаточно термостабильным в отсутствие кислорода. Поскольку наиболее склонным к окислению звеном является метиленовая группа, можно предположить, что при ее окислении образуется карбонильная или карбоксильная группа и разрупается связь Si—C в пятичленном цикле (вследствие известной неустойчивости группы Si—COOH).

Действительно, оказалось, что при нагревании продукта каталитической поликонденсации на воздухе при 250° происходит постепенное увеличение кислотного числа полимера до величины, составляющей ~ 50% теории (рис. 2). Одновременно происходит частичная потеря растворимости. Спектр окисленного образца (рис. 3) по сравнению со спектром исходного ДГСА отличается появлением поглощения в области 1720 cm^{-1} , характерного для групп C=O. Поглощение в области 3300—3500 cm^{-1} может быть объяснено наличием гидроксильных групп в полимере, т. е.

образованием в результате окисления COOH-групп в положении восемь нафталинового кольца и дополнительной связи Si—O, вызывающей структурирование полимера (рис. 1, кривые 5 и 6).

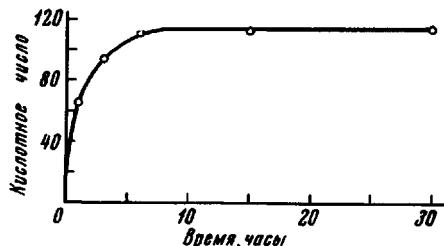


Рис. 2. Кинетика окисления полимера, полученного в опыте 7 (табл. 1)

Были сделаны попытки синтеза сополимеров ДГСА с дифенилдигидроксисиленом и 1,4-бис-(диметилгидроксисилен)фениленом в присутствии 0,05—0,1% KOH. В первом случае образовался низкомолекулярный продукт с т. пл. 90° (рис. 1, кривая 7), растворимый в диметилформамиде ($\eta_{ud} = 0,1$). Во втором случае образуется неплавкий и не размягчающийся при нагревании, набухающий в диметилформамиде полимер.

Образование неплавких и нерастворимых продуктов в начальной стадии конденсации объясняется, по-видимому, образованием циклических,

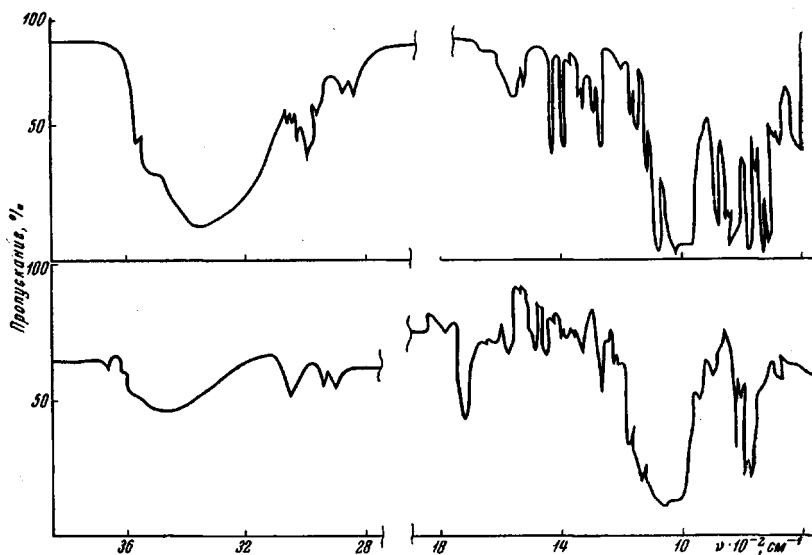


Рис. 3. ИК-спектры ДГСА (a) и полимера, полученного в опыте 7 (b)

пространственно затрудненных соединений, строение которых препятствует дальнейшей конденсации.

Экспериментальная часть

ДХСА получали внутримолекулярной дегидроциклизацией α -дихлорсилилметилнафтилина по методике [1]. 168,7 г α -дихлорсилилметилнафтилина пропускали через полую кварцевую трубку диаметром 30 мм и длиной 750 мм при 660—680° в течение 6 час. Из полученного конденсата выделено 71 г (48,1% от теоретич.) ДХСА с т. кип. 142—145° / 4 мм. Содержание Cl составляло 29,6%.

ДГСА получали гидролизом ДХСА. В четырехгорловую колбу с мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой помещали 200 мл дистиллированной воды, 100 мл серного эфира и 16,8 г NaHCO₃. При перемешивании добавляли по каплям раствор 20 г ДХСА в 100 мл эфира. Реакционную смесь перемешивали еще 10 мин., затем отделяли водный слой и экстрагировали его 30 мл серного эфира. Экстракт соединяли с эфирным слоем и промывали двумя порциями дистиллированной воды по 50 мл каждая, затем сушили 1 час над Na₂SO₄. Эфир отгоняли в вакууме, полученный продукт промывали на фильтре *n*-гексаном и сушили в вакуум-эксикаторе

Таблица 1

Свойства полимеров ДГСА
(Катализатор 0,05%-ный раствор KOH)

Опыт, №	Условия поликонденса- ции			Элементарный состав, %						Растворимость	
	темпер- атура	время, часы	остаточное давление, мм	вычислено			найдено				
				C	H	Si	C	H	Si		
1	250	1	2	71,9	4,34	15,21	71,20	4,21	15,32	Нерастворим	
							71,38	4,28	16,00		
2*	250	6	2	71,9	4,34	15,21	70,01	4,21	15,38		
							70,32	3,99	16,01		
3	200	2	2	71,9	4,34	15,21	71,64	4,65	15,04	Растворим в бензоле, ди- метилформамиде, сер- ном эфире, хлороформе; нерастворим в петролей- ном эфире, гексане, ме- таноле	
							71,39	4,89	15,18		
4	250	6	2	71,9	4,34	15,21	—	—	—		
5	250	45	2	71,9	4,34	15,21	69,70	4,69	15,99		
							69,92	4,98	15,62		
6**	250	72	Воздух	65,24	3,77	13,45	65,07	3,96	13,72	Частично растворим в ксилоле, диметилформ- амиде	
7***	250	1	Воздух	68,50	3,99	14,40	69,10	3,91	14,67		
							69,00	3,95	15,18		

* Без катализатора. ** Полимер имел кислотное число 108. *** Полимер имел кислотное число 66.

Таблица 2

Свойства сополимеров ДГСА
(Мольное соотношение мономеров 1:1, 0,1% KOH; 250°; остаточное давление 2 мм)

Сополимер	Продолжи- тельность реакции, часы	Элементарный состав, %						Растворимость	
		вычислено			найдено				
		C	H	Si	C	H	Si		
$(\text{---})_2\text{Si}(\text{OH})_2$	40	69,6	4,28	14,65	69,38	4,63	15,11	Растворяется в ди- метилформамиде	
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})]_2\text{C}_6\text{H}_4$	0,25	60,1	6,15	20,5	59,30	6,13	21,51	Набухает в диме- тилформамиде	
					59,61	6,45	21,05		

в течение 6 час. Получено 16,2 г (96,5% от теоретич.) белого кристаллического по-
рошка с т. пл. 122—123°, растворимого в серном эфире, диоксане, метиловом и этило-
вом спиртах, диметилформамиде, нерастворимого на холода в бензоле и хлороформе.

Найдено, %: C 65,78; 65,53; H 4,91; 5,09; Si 14,06; 13,94
 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{SiO}_2$. Вычислено, %: C 65,35; H 4,95; Si 13,86

При стоянии эфирного раствора в течение 24 час. вместо ДГСА образовался
твердый смелообразный продукт с т. пл. 115—117°, растворимый в бензоле; содержание
ОН-групп 0,71%, молекулярный вес (приоскопически в бензоле) 1200—1450 (в раз-
ных опытах).

Найдено, %: C 71,67; 71,39; H 4,65; 4,89; Si 15,04; 15,13
 $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{SiO}$. Вычислено, %: C 71,90; H 4,34; Si 15,21

Полученный полимер содержит 6—8 основных звеньев.

Полимеры получали в пробирках, помещенных в терmostатированную баню со
сплавом ВУДА. Катализатор тщательно смешивали с мономером в ступке. Условия
опытов и свойства полимеров приведены в табл. 1 и 2.

Окисление. ДГСА тщательно растирали в ступке с 0,05% KOH и помешали
в терmostат с температурой 250°. Периодически отбирали пробы для определения кис-

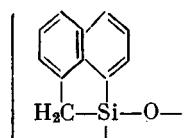
лотного числа. Навески растворяли в 1 мл диметилформамида, затем анализировали по обычной методике. Одновременно проводили холостой опыт с 1 мл диметилформамида. При расчетах не учитывали взятую в реакцию щелочь. Изменение кислотного числа показано на рис. 2.

Теоретический элементарный состав рассчитывали, исходя из кислотного числа 108, что соответствует окислению 43 мол. % полимера.

Найдено, %: C 65,07; 65,25; H 3,96; 3,75; Si 13,72; 13,58.
C₁₁H_{7,57}SiO_{2,075}. Вычислено, %: C 65,24; H 3,77; Si 13,45; M 200,77

Выводы

1. Методами термической и катализитической поликонденсации 1,1-дигидрокси-1-силааценафтина синтезированы полимеры с элементарным звеном.



2. Полимеры, полученные термической поликонденсацией, представляют собой неплавкие и нерастворимые продукты. При катализитической поликонденсации в присутствии 0,05—0,1% KOH образуются растворимые и плавкие низкомолекулярные полимеры.

3. 1,1-Дигидрокси-1-силааценафтен окисляется при 250° с разрушением пятичлененного цикла и образованием группы COOH в положении восемь нафталинового кольца.

Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
23 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Чернышев, Н. Г. Толстикова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1146.

УДК 66.095.26 + 661.729

ВЛИЯНИЕ ВЯЗКОСТИ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ РАДИКАЛОВ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С. С. Иванчев, Л. В. Скубилина, Е. Т. Денисов

Процесс полимеризации винильных мономеров сопровождается закономерным увеличением вязкости системы. Резким увеличением вязкости системы на глубоких стадиях полимеризации объясняются изменение констант реакции обрыва цепи и роста цепи, а также некоторые другие особенности полимеризации [1—4]. Однако до сих пор в опубликованных работах мало внимания уделялось влиянию вязкости среды на скорость инициирования полимеризации, эффективности инициирования и скорости термического разложения инициатора. В недавно вышедших работах [5, 6] было показано, что увеличение вязкости среды значительно сказывается на скорости разложения динитрила азоизомасляной кислоты [4] и на выходе радикалов при разложении перекиси бензоила [5].

Данная работа посвящена более подробному рассмотрению реакции инициирования перекисными соединениями в средах с различной вязкостью.