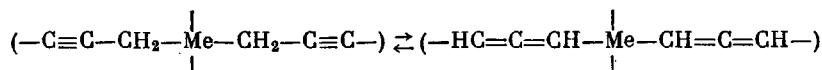


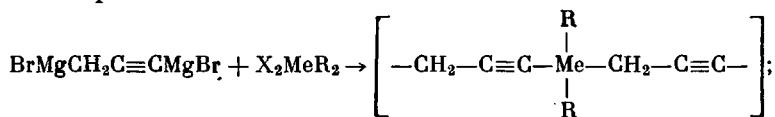
**СИНТЕЗ КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ
С ПРОПАРГИЛЬНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ЦЕПИ**

Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак

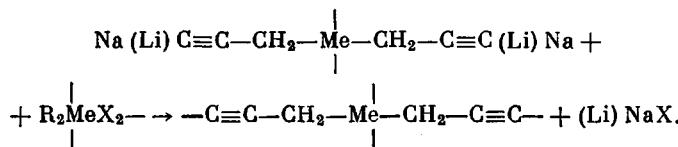
В работах [1—3] была описана алленил-пропаргильная изомерия в монопропаргильных производных Si, Ge, Sn и других элементов. Аналогичное явление было отмечено нами [4] в бис-пропаргильных соединениях Si, Ge, Sn. Интересно было проверить возможность алленил-пропаргильной изомерии в полимерах, содержащих атомы кремния или германия, чередующиеся с пропаргильными группировками в цепи. Образование алленовых группировок в цепи позволило бы получить полимеры, в которых осуществлялось бы сопряжение за счет внутримолекулярного взаимодействия π-электронов двойных связей и атомов Si и Ge:



Для синтеза таких полимеров мы разработали два метода: 1) взаимодействие пропаргилдимагнийдибромида с дигалоидными производными кремния и германия



2) поликонденсация динатрий- или дилитийпроизводных дипропаргилдиалкил(диарил)-силанов или германов с R_2MeX_2 (где Me — Si, Ge; X = Cl, Br)



Были получены полимеры, представляющие собой темно-коричневые вязкие смолы, растворимые в бензole, толуоле, тетрагидрофуране, либо твердые продукты, растворимые или плохо растворимые в органических растворителях. Молекулярные веса растворимых полимеров, определенные эбуллиоскопическим методом, имеют значения от 800 до 3000. На ИК-спектрах полученных полимеров (рис. 1) видны полосы поглощения, характерные для валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ ($2100-2150 \text{ cm}^{-1}$) и $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ группировок ($1930-1950$ и $1030-1060 \text{ cm}^{-1}$). Наличие $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ группировок свидетельствует об изомеризации ацетиленовых связей в алленовые. Очевидно, изомеризация протекает в образующейся полимерной цепи, так как известно, что в пропаргилдимагнийдибромиде ($\text{BrMgCH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{MgBr}$) подобная изомеризация не происходит [3].

На ИК-спектрах полимеров, полученных через пропаргилдимагнийдибромид, наряду с вышеупомянутыми полосами поглощения появляются очень интенсивные полосы в области 1600 cm^{-1} (см. рис. 1), соответствующие сопряженным двойным связям. Элементарный анализ полимеров показывает повышенное содержание углерода и пониженное содержание кремния или германия по сравнению с вышеописанными полимерами. Мы предполагаем, что в цепи этих полимеров имеются группировки, состоящие из шести атомов углерода между атомами элементов. Эти группировки

образуются из дипропаргилдимагнийдибромида, который может получаться в результате димеризации пропаргилмагнийбромида. В полимерах эти группировки изомеризуются в алленовые, поэтому на ИК-спектрах появляются полосы, соответствующие сопряженным двойным связям ($-\text{Me}-\text{HC}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$).

Полимеры аналогичной структуры были нами получены [5] при термической поликонденсации бис-пропаргильных производных германия и кремния, протекающей с выделением водорода.

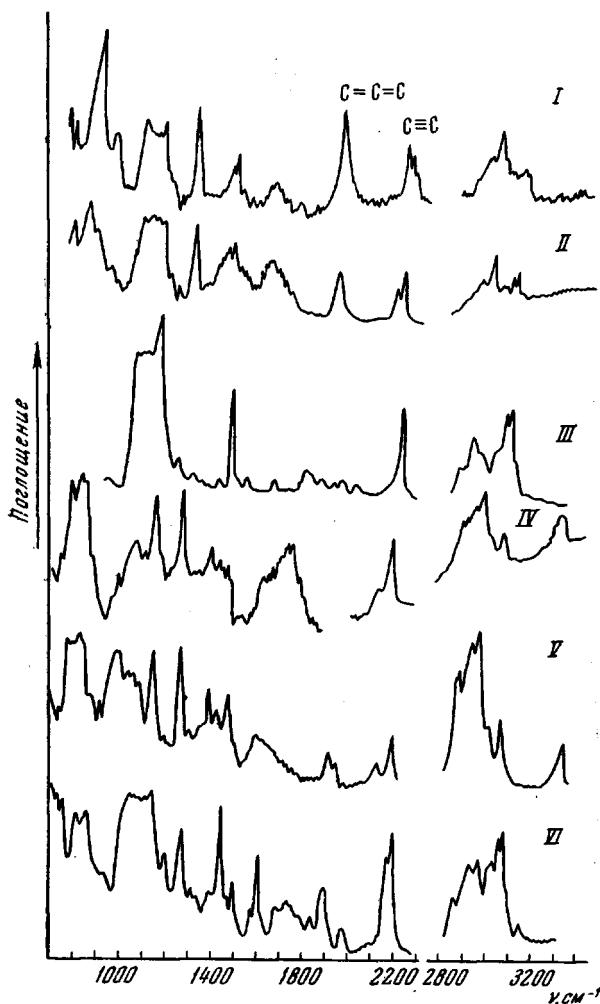


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры:

I, II — $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-]_n$; III — $[-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-]_n$;

IV — $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-]_n$; V — $[-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-]_n$;

VI — $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCH}_2-]_n$

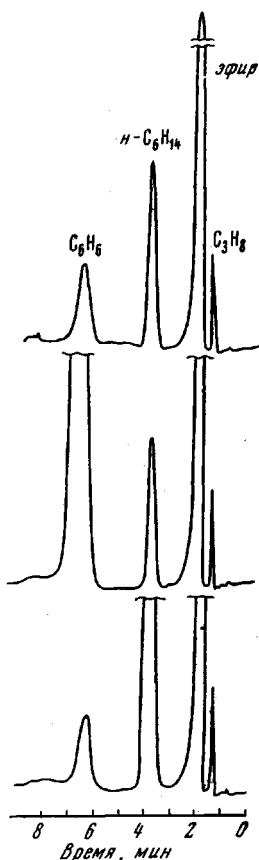
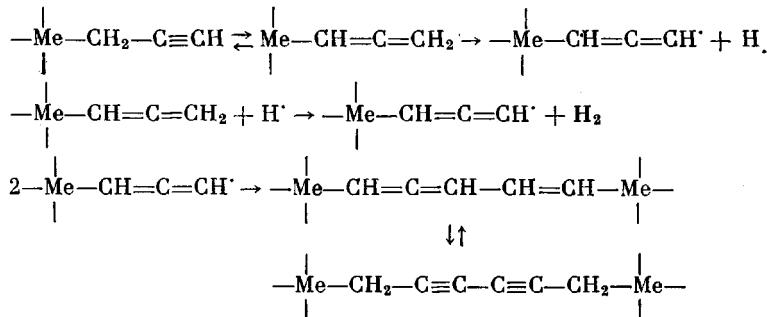


Рис. 2

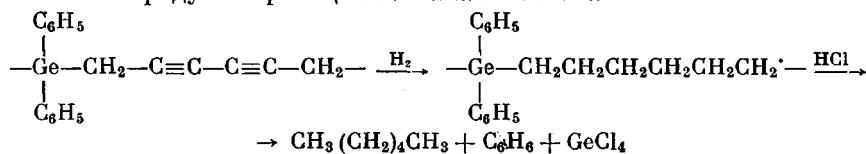
Рис. 2. Хроматограмма смеси, полученной после гидролиза гидрированного полимера $-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{CH}_2)_6-$

Мы предполагаем, что реакция имеет радикальный характер, как и в случае термической полидегидроконденсации бис-этинильных производных кремния и германия [6]. По-видимому, реакция протекает через образование стабильных радикалов алленильных производных Si или Ge, электронное строение которых аналогично строению этинильных производных. Ра-

дикалы далее рекомбинируются:



Для доказательства структуры полимеров, содержащих между атомами Si и Ge шесть углеродных атомов, мы провели катализическое гидрирование полимера (Ni-Ренея) и последующее разложение гидрированного полимера спирто-эфирным раствором хлористого водорода. Хроматограмма (рис. 2) (на газо-жидкостном хроматографе Willy Giede 18/2T, твердая фаза — целлит В с апизоном L) смеси полученных продуктов подтвердила наличие в продуктах реакции гексана и бензола



Элементоорганические полимеры с пропаргильными группировками термически и гидролитически менее устойчивы, чем аналогично построенные элементоорганические полимеры с этинильными группировками. Данные термоокислительной деструкции полученных полимеров показывают, что полимеры устойчивы до 250—350°; наибольший выход летучих лежит в интервале температур 250—450°. Для полимеров аналогичной структуры с ацетиленовыми связями интервал температур смещается в сторону 400—600° [7, 8].

Экспериментальная часть

Поликонденсация $\text{BrMgCH}_2-\text{C}\equiv\text{CMgBr}$ с диметилдихлорсилином. К эфирному раствору пропаргилмагнийдибромида, полученного по Годмару [2] из 37 мл хлористого пропаргила, при охлаждении колбы ледяной водой постепенно прибавляли 12,5 мл диметилдихлорсилана в 100 мл толуола. Затем смесь перемешивали два часа при комнатной температуре и кипятили 8 час. Реакцию проводили в токе очищенного от кислорода азота в среде сухих растворителей. Охлажденную смесь разлагали ледяной водой, подкисленной соляной кислотой. После отгонки растворителя из органического слоя осталась вязкая коричневая жидкость. Прогревали остаток при 130° в вакууме (5 мм) и получили темно-коричневый каучукоподобный продукт, плохо растворимый в толуоле.

Найдено, %: C 65,40; H 8,25; Si 24,76.
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{Si}$. Вычислено, %: C 62,5; H 8,3; Si 29,2.
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Si}$. Вычислено, %: C 71,6; H 7,5; Si 20,9.

Поликонденсация $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CNa})_2$ с метилфенилдихлорсиланом. К суспензии $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CNa})_2$ из 35 г диметилпропаргилсилана и 1,3 г Na в тетрагидрофуране прибавляли при комнатной температуре 3,5 г метилфенилдихлорсилана. Затем смесь кипятили 15 час. при перемешивании в атмосфере очищенного от кислорода азота. Смесь изменяла цвет от красновато-коричневого до темно-коричневого; постепенно выпадал хлористый натрий. После окончания реакции смесь охлаждали, отфильтровывали хлористый натрий, фильтрат упаривали, добавляли бензол, вновь отфильтровывали соли и затем отгоняли растворитель. Остаток переосаждали из бензольного раствора гелтаном и прогревали при 120° в вакууме (2 мм) в течение 5 час. Получили очень вязкий темно-коричневый продукт. Молекулярный вес, определенный эбулиоскопическим методом, равен 1500.

Найдено, %: C 69,5; H 6,5; Si 23,7.
 $\text{C}_{15}\text{H}_{8}\text{Si}_2$. Вычислено, %: C 70,9; H 7,1; Si 22,0.

Термическая дегидрополиконденсация дифенилдипропаргилгермана. 0,2 г дифенилдипропаргилгермана грели в атмосфере азота при 150° 10 час., затем при 200° 6 час. Образовавшийся светло-коричневый твердый продукт переосаждали гексаном из бензольного раствора и прогревали до 150° в вакууме (5 мм). Получали твердый коричневый полимер (0,18 г) с т. размягч. 100—140°. Молекулярный вес, определенный методом абуллиоскопии, равен 2700.

Найдено, %: C 29,92; H 5,40; Ge 22,92.
 $C_{18}H_{14}Ge$. Вычислено, %: C 71,20; H 4,65; Ge 24,15.

Выводы

1. Получены кремний- и германийорганические полимеры, содержащие моно- и дипропаргильные группировки между атомами Si и Ge.
2. Изучена гидролитическая и термическая стабильность полимеров.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Pourcelot, Minh Le Quan, M. P. Simmonin, P. Cadot, Bull. Soc. Chim., 1962, 1278.
2. M. Gaudemar, Ann. chimie, 13 [4], 161, 1956.
3. Minh Le Quan, P. Cadot, Bull. Soc. Chim., 1965, 45.
4. A. M. Сладков, Л. К. Лунева, Ж. органич. химии, 3, 454, 1966.
5. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Тезисы к докладу на Международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Токио, 1966.
6. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак. Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 170.
7. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., 7, 427, 1965.
8. Л. К. Лунева, А. М. Сладков, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A9, 895, 1967.

УДК 678.742:678.01:53

УПРОЧНЕНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА ВЫТЕЯЖКОЙ ВЫШЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ НЕОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИМЕРА

М. П. Зверев, Л. А. Половихина

Из литературы известно [1], что для получения волокна из полипропилена с высокими прочностными свойствами исходное невытянутое волокно должно иметь термодинамически неустойчивую смектическую структуру, которую можно получить при быстром охлаждении свежесформованного волокна ниже температуры стеклования полимера. Сформованные волокна, имеющие смектическую структуру, вытягивают при температуре 120°, реализуя высокую кристалличность, которая обеспечивает волокну прочность 75 кГ/мм².

Однако можно увеличить прочность полипропиленового волокна не только изменением его структуры в процессе формования, но и путем вытягивания волокна выше температуры плавления полимера. Известно, что $T_{пл} = \Delta H / \Delta S$, где $T_{пл}$ — температура плавления, ΔH , ΔS — изменение энталпии и энтропии системы соответственно, $\Delta S = S_k - S_n$.

Изменение энтропии системы (ΔS) при одинаковой энтропии расплава (S_k) будет больше для вытянутых волокон, находящихся в напряженном состоянии, так как энтропия аморфных областей (S_n) уменьшается с увеличением степени вытягивания. Следовательно, при увеличении степени вытягивания можно ожидать уменьшения температуры плавления. Однако опытные данные, полученные Петерлином [2] на полиэтиленовом волокне