

Из литературных данных [7, 8] известно, что для некоторых систем, особенно в случае ионизируемых мономеров, схема $Q - e$ теряет свою применимость.

Выводы

1. Исследована сополимеризация N,N-диэтиламиноэтилметакрилата и его гидрохлорида со стиролом и акрилонитрилом; определены константы сополимеризации, а для системы со стиролом и значения Q и e . Активность N,N-диэтиламиноэтилметакрилата в сополимеризации близка к активности метилметакрилата.

2. Установлено, что растворители (типа этанола), образующие комплексы с функциональными группами мономера, мало изменяют сополимеризационные характеристики ДЭАЭМА.

3. Найдено, что с увеличением степени ионизации гидрохлорида N,N-диэтиламиноэтилметакрилата относительная активность мономера значительно уменьшается, что, по-видимому, связано с электростатическими взаимодействиями.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
6 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gilman, L. C. Heckert, R. Gracken, J. Amer. Chem. Soc., **50**, 437, 1928.
2. Японск. пат. 20972, 1963; Chem. Abstrs, **60**, 1154, 1964; Пат. США 2 831 826, 1928; Chem. Abstrs, **53**, 1768, 1959; Пат. США 3 082 186, 1963; Chem. Abstrs, **60**, 14182, 1964.
3. P. Longi, E. Pellino, Chim. e industria, **46**, 2, 1964.
4. R. Kegger, Makromolek. Chem., **96**, 30, 1966.
5. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, В. И. Вахрушева, Докл. АН СССР, **154**, 1135, 1964.
6. Т. А. Алфрей, Д. Ж. Борер, Р. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
7. I. N. Duling, Ch. C. Price, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 578, 1962.
8. А. В. Рябов, Ю. Д. Семчиков, Н. Н. Славницкая, Тр. по химии и химической технологии, вып. 2 [8], 334, 1963, Горький.

УДК 541.64:678.86

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАЛЮМОБРОМФЕНИЛСИЛОКСАНА

Т. П. Авилова, В. Т. Быков, Г. Я. Золотарь,
Г. В. Лещева

В литературе описаны полиорганосилоксаны, содержащие атомы хлора в органических радикалах. В ряде случаев это приводило к улучшению некоторых свойств полимеров [1, 2]. Представлялось интересным получить соответствующие соединения с атомами брома в органических радикалах. С этой целью нами из бромфенилсилоксандиолята натрия и хлористого алюминия синтезирован полиалюмобромфенилсилоксан.

Бромфенилсилоксандиолят натрия был получен из бромфенилтрихлорсилана по методике, описанной для синтеза фенилсилоксандиолята натрия [3]. Выделенный продукт в литературе не описан; он представляет собой белое твердое вещество, легко растворимое в ацетоне, спиртах, но нерастворимое в бензоле, петролейном эфире, η -гептане.

Найдено, %: С 25,0; Н 3,6; Br 28,3; Si 10,3; Na 7,6. Br $C_6H_4Si(OH)_2ONa \cdot 1,5 H_2O$ (I). Вычислено, %: С 25,3; Н 3,2; Br 28,4; Si 9,9; Na 8,0%.

Молекулярный вес, определенный по методу Раста, равен 281,6 и 287,0; вычислен для I — 284.

Синтез полимера был осуществлен реакцией обменного разложения бромфенилсилоксандиолята натрия с хлористым алюминием в смеси толуола и бутанола при 160—170° с отгонкой воды в ловушку Дина — Старка. Полиалюмобромфенилсилоксан (II) представляет собой темно-желтое твердое хрупкое вещество, не плавящееся при нагревании вплоть до температуры разложения. Оно хорошо растворяется в бензоле, толуоле, спирте, ацетоне, четыреххлористом углероде. Молекулярный вес его, определенный криоскопически в бензole, равен 3900.

Таблица 1

Характеристика полиалюмобромфенилсилоксана (II) и его фракций

Вещество	Выход, %	Отношение осадителя к растворителю	Найдено, %		Si/Al
			Si	Al	
II	—	—	12,6	4,1	3:1
Фракция 1	10,9	4,3:1	12,8	3,5	3,8:1
Фракция 2	23,0	5,1:1	13,0	4,1	3:1
Фракция 3	64,1	6,0:1	12,7	4,0	3:1

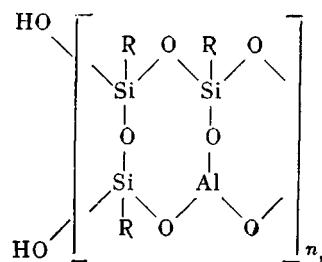
По данным химического анализа вещество содержит (%): C 31,6; H 1,5; Br 34,8; Si 12,6, Al 4,1%.

Фракционирование полимера проводили методом дробного осаждения [4]. Характеристика исходного полимера и его фракций дана в табл. 1.

Анализ данных фракционирования показывает, что соотношение Si / Al остается неизменным почти во всех фракциях и соответствует этому соотношению в исходном полимере.

В ИК-спектре II обнаружена сильная полоса поглощения в области 1065—1085 cm^{-1} , характерная для связи Si—O в циклических тетрамерах, и максимум при 1023 cm^{-1} , отнесенный нами к связи Al—O. В спектре имеется полоса при 1166 cm^{-1} , характерная для производных бензольного кольца, а также максимумы при 3635 (Si—OH) и 1440 cm^{-1} (Si—C) [5, 6].

На основании данных химического анализа, ИК-спектров, хорошей растворимости полимера и неплавкости его при нагревании можно предположить, что он имеет следующую структуру



где R = C₆H₄Br, n = 6.

Испытания на термическую устойчивость показали, что интенсивное разложение II начинается при 300° и протекает в интервале 300—400°.

Опыты по изучению гидролитической устойчивости II проводили двумя способами: твердый полимер обрабатывали водой или кислотой в твердом состоянии, или раствор II в бензоле при перемешивании обрабатывали соляной кислотой. Как показали исследования, продукт II неустойчив к действию кислот и даже воды. Так при обработке продукта II водой в течение одного часа при 100° извлечение алюминия из полимера состав-

ляет 33,3% и при обработке HCl с концентрацией 5, 11, 14, 24 и 30% — 44,5; 55,2; 66,1; 80,0 и 98,8%, соответственно.

В табл. 2 приведены результаты, полученные при исследовании II на гидролитическую устойчивость двумя вышеуказанными способами.

Как видно из таблицы, разрушение полимера в растворе происходит значительно быстрее, что связано с улучшением условий диффузии.

Экспериментальная часть

Бромфенилтрихлорсилан получен по методике [7]; т. кип. 106—108°/6 мм, d_4^{20} 1,6770; литературные данные: т. кип. 106—108°/6 мм, d_4^{20} 1,6771.

Синтез бромфенилсилоксандиолята натрия. К полибромфенилсилоксану, полученному гидролизом бромфенилтрихлорсилана, прибавляли по каплям 18%-ный раствор NaOH в спирте при энергичном перемешивании. Реакция сопровождалась разогреванием; после ее завершения избыток спирта отгоняли на водяной бане в вакууме. Твердый остаток высушивали до постоянного веса при 40—50° и давлении 5—15 мм. Полученное вещество очищали от примеси щелочи двукратным пересаждением из 2%-ного раствора в ацетоне η -гептаном, а от полибромфенилсилоксана — экстракцией бензолом. Выход очищенного продукта — 74% от теории.

Таблица 2

Извлечение алюминия из полимера в зависимости от времени

Система	Извлечение Al, % (часы)				
	1	5	8	15	20
II + 5%-ная HCl	28,0	36,2	44,0	51,0	55,3
Раствор II в бензоле + 5%-ная HCl	71,6	82,1	98,7	—	—

Синтез полиалюмобромфенилсилоксана. 0,190 моля бромфенилсилоксандиолята натрия в смеси бутанола и толуола (1 : 1) и 0,063 моля $AlCl_3$ в той же смеси нагревают 72 часа при 160—170° с обратным холодильником и ловушкой Дина — Старка. По окончании реакции выпавший осадок отфильтровывают и получают 10,9 г $NaCl$, что составляет 98,2% от теории. После удаления растворителей в вакууме получают полимер.

ИК-спектры* поглощения полимера снимали в CCl_4 на приборе UR-10 с призмами из $NaCl$ и LiF .

Содержание алюминия в водных вытяжках определяли трилонометрически.

Выводы

1. Синтезирован бромфенилсилоксандиолят натрия, установлен его состав и отношение к растворителям.

2. Реакцией обменного разложения бромфенилсилоксандиолята натрия с хлористым алюминием получен полиалюмобромфенилсилоксан и обнаружена его невысокая гидролитическая устойчивость.

Дальневосточный государственный
университет

Поступила в редакцию
8 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Однинец, Диссертация, 1963.
2. Б. В. Молчанов, М. Ф. Борисов, Пласт. массы, 1964, № 11, 22.
3. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 114, 1005, 1957.
4. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Э. З. Аснович, Изв. АН СССР, серия химич., 1959, 1760.
5. А. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
6. С. Н. Борисов, М. Г. Воронков, Э. Я. Лукевич, Кремнеэлементоорганические соединения, изд-во «Химия», 1966.
7. А. Якубович, Г. В. Модарев, Ж. общ. химии, 23, 415, 1953.

* ИК-спектры сняты в лаборатории физических методов исследования Института биологическиактивных веществ ДВ ФСО АН СССР.