

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Лидаржик, С. Стары, И. Млезива, Высокомолек. соед., 5, 748, 1963.
2. J. Tanaka, M. Tomio, H. Kakiuchi, J. Macromolek. Sci., A1, 471, 1967.
3. F. Patat, K. Eglmeier, Makromolek. Chem., 91, 231, 1966.
4. K. Eglmeier, F. Patat, Makromolek. Chem., 99, 202, 1966.
5. М. Ф. Сорокин, Э. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ, Л. С. Михайлова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 3, 4.
6. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Л. Н. Финякин, Кинетика и катализ, 9, 548, 1968.
7. H. E. Auerbach, Industr. and Engng Chem., Analyt. Ed., 15, 492, 1943.
8. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Ж. орган. химии, 2, 1463, 1966; 4, 666, 1968.
9. G. A. Harlow, Analyt. Chem., 34, 1487, 1962.
10. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокополимерных соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 93.
11. E. C. Shokal, H. A. Newey, Пат. США, 2643239, 1953.

УДК 66.095.26:678.84

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

*М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Э. А. Окладникова,
А. В. Рженка, Н. В. Комаров*

Описанные в работах [1—3] полимеры винилацетиленовых спиртов представляют значительный интерес и находят применение в качестве клеев [1]. Мы предполагали, что введение кремнийорганического радикала в элементарное звено поливинилэтинилкарбинола может устранить некоторые его недостатки (низкую термостабильность, неспособность к плавлению и др.) и расширить область использования полимеров этого класса.

Ранее [3] сообщалось об осуществлении полимеризации триметилсилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола (1,1-диметилпентен-4-ин-2-окситриметилсилана). В данной работе приведены результаты, полученные при исследовании свободно-радикальной полимеризации другого кремнийорганического производного винилэтинилкарбинола — 1-триэтилсилил-3-метилпентен-6-ин-4-ола-3 (ТМГ).

Экспериментальная часть

ТМГ, полученный согласно [4], имел n_D^{20} 1,4846 и т. кип. 116°/25 мм. Полимеризацию его проводили в круглодонной колбе с мешалкой, термометром и вводом азота. В колбу помещали 5 г мономера и 0,05 г динитрила азоизомасляной кислоты. Смесь нагревали при 80° в течение 5 час. в атмосфере азота, далее продукт растворяли в бензоле и трижды переосаждали в водно-спиртовую смесь (1:10). Полимер сушили в вакууме при 50° до постоянного веса. Выход полимера — 2,5 г (50%).

Найдено, %: С 70,42; Н 10,82; Si 11,75
($C_{14}H_{26}OSi$)_n. Вычислено, %: С 70,15; Н 10,5; Si 11,78.

Бромодирование полимера проводили в среде CCl_4 по [5]. Галоидированный полимер отфильтровывали и промывали метанолом. Молекулярный вес определяли термисторным микрометодом (метод обратной абуллиноскопии) в бензоле. ИК-спектры образцов снимали на спектрофотометре UR-10 в области 400—3600 cm^{-1} . Спектры полимеров снимали для образцов, запрессованных с КВг в соотношении 5 мг вещества на 400 мг КВг, по обычной методике. Термомеханическая кривая получена на приборе Цетлина при удельной нагрузке 0,6 $кг/см^2$ и скорости нагревания 100 град/час. Кривые термораспада снимали на автоматических термовесах АТВ-2 при скорости нагревания 120 град/час в вакууме.

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами по полимеризации было установлено, что ТМГ образует полимеры как в блоке, так и в спирте или бензоле при нагревании с обычно применяемыми инициаторами свободно-радикальной полимеризации (перекись бензоила, динитрил азоизомаляной кислоты). Окислительно-восстановительную полимеризацию на иницирующей системе перекись бензоила — диметиланилин при комнатной температуре осуществить не удалось ни в блоке, ни в растворах. Не протекала также эмульсионная полимеризация ТМГ при 20° в присутствии окислитель-

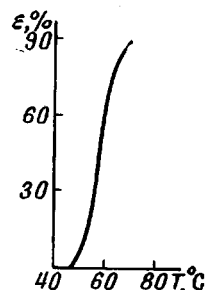


Рис. 1. Термомеханическая кривая полимера на основе ТМГ

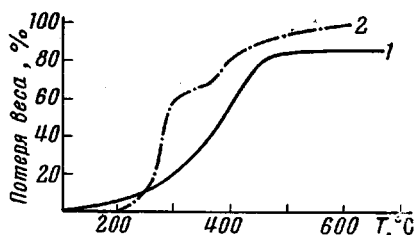


Рис. 2. Термогравиметрические кривые полидиметилвинилэтилкарбинола (1) и полимера на основе ТМГ (2)

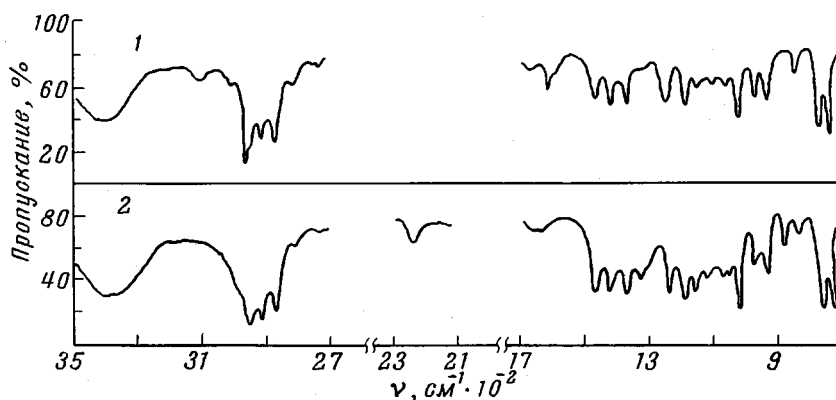


Рис. 3. ИК-спектры ТМГ (1) и полимера на его основе (2)

но-восстановительных систем персульфат аммония — тиосульфат натрия и перекись водорода — соль Мора (эмульгатор — алкамон Д).

Полученные полимеры растворимы в алифатических, ароматических и галогенированных углеводородах, эфире, диоксане и не изменяют растворимости при хранении. Для изучения строения и свойств полимера был использован образец, синтезированный в присутствии динитрила азоизомаляной кислоты.

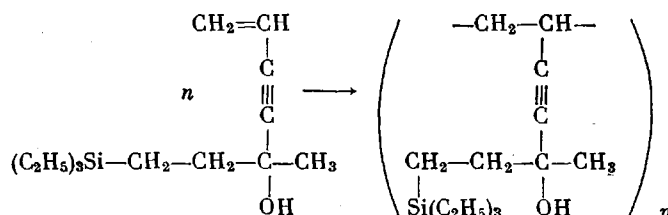
Этот полимер представляет собой твердое стеклообразное вещество с желтоватым оттенком; молекулярный вес его составляет 8000, а температура стеклования, определенная по термомеханической кривой (рис. 1), равна 55°.

На рис. 2 приведена кривая термодеструкции полимера ТМГ в сравнении с полидиметилвинилэтилкарбинолом. Полимер на основе ТМГ стабилен при нагревании до 200°, однако в области 250—300° претерпевает глубокое разложение и при 300° потеря веса составляет около 60%. Тем

не менее он значительно превосходит по термостабильности полидиметилвинилэтинилкарбинол, разложение которого начинается уже при 110—120°.

Согласно данным ИК-спектроскопии (рис. 3), в полимере ТМГ отсутствуют полосы поглощения 1607, 3015, 3105 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям винильной группы, и отчетливо проявляющиеся в мономере. В то же время в спектре полимера появляется полоса поглощения дизамещенной несопряженной ацетиленовой связи (2237 см^{-1}). Слабую размытую полосу в области 1640—1650 см^{-1} , имеющуюся как в мономере, так и в полимере, следует отнести к деформационным колебаниям ОН-группы [6].

При сравнении интенсивностей валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{C}$ в спектрах полимеров ТМГ и диметилвинилэтинилкарбинола (при равных концентрациях вещества в КВг и толщинах таблеток) установлено, что оптические плотности этих полос одинаковы. Следовательно, полимер ТМГ, так же, как и полидиметилвинилэтинилкарбинол [3, 6], содержит около 100 мол. % ацетиленовых связей, и свободно-радикальная полимеризация ТМГ протекает селективно по винильной группе:



При бромодировании полимер ТМГ в течение 30 мин. присоединяет 2,1 *г*-атома I на мономерное звено. После бромодирования в ИК-спектре полимера не проявляется полоса валентных колебаний ОН-группы (3400 см^{-1}). Приведенные данные подтверждают предложенный ранее [3] механизм галоидирования полидиметилвинилэтинилкарбинола и его производных, включающий замещение гидроксильной или эфирной группы с одновременной ацетилен-аллен-диеновой изомеризацией.

Выражаем глубокую благодарность В. К. Роману за синтез ТМГ и участие в обсуждении результатов, а также Н. И. Шергиной и Э. И. Бродской за исследование ИК-спектров.

Выводы

1. Свободно-радикальной полимеризацией 1-триэтилсилил-3-метилгептен-6-ин-4-ола-3 получен кремнийсодержащий поливинилэтинилкарбинол.
2. В отличие от полидиметилвинилэтинилкарбинола, не содержащего кремнийорганического радикала в элементарном звене, полученный полимер термопластичен и не разлагается при нагревании до 200°.
3. Результаты определения ненасыщенности и ИК-спектроскопии согласуются с представлением о том, что полимеризация протекает селективно по винильной группе без участия ацетиленовой связи.

Иркутский институт
органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
20 II 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Успехи химии, 14, 3, 1945.
2. С. Г. Мадоян, Н. М. Морлян, Высокомолек. соед., 6, 945, 1964.
3. Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. В. Ржепка, Э. И. Бродская, М. Ф. Шостаковский, Высокомолек. соед. А10, 2366, 1968.
4. Н. В. Комаров, В. К. Роман, Ж. общ. химии, 37, 1663, 1967.
5. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, 17, 923, 1947.
6. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Н. И. Шергина, З. А. Окладникова, Высокомолек. соед., Б10, 895, 1968.