

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:678.84

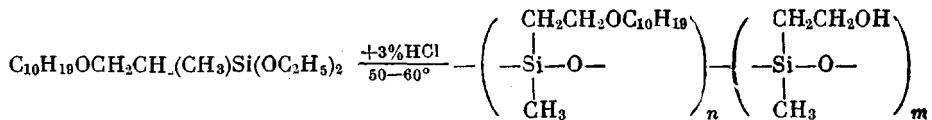
СИНТЕЗ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИ(МЕНТОКСИАЛКИЛ)-
И ПОЛИ(КАРБМЕНТОКСИ)ПОЛИСИЛОКСАНОВ

*К. А. Андрианов, Л. М. Волкова, Е. И. Клабуновский,
А. А. Мамедов*

Из оптически активных полиалкилсилооксанов описаны (+)-поли-(2-метилбутил)силооксан [1], ментокси- и борнилоксиметилгидридисилюксаны [2].

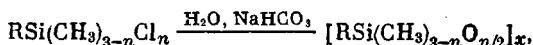
В данной работе получены новые поли-(ментоксиалкил)- и поли-(карбментокси)силооксаны гидролизом соответствующих ментоксиалкил- или карбментоксихлор(алкокси)силанов [3, 4].

Оказалось, что при нагревании β -ментоксиэтилметилдиэтоксисилана и β -ментоксиэтилтриэтоксисилана с двукратным количеством воды, 3%-ным раствором щелочи или 0,5%-ным раствором HCl при 50–60° в течение 2–4 час. гидролиз этоксигрупп практически не проходит и возвращаются исходные ментоксиэтилэтоксисиланы. При нагревании β -ментоксиэтилэтоксисиланов с двукратным количеством 3%-ного раствора HCl при 50–60° в течение 3 час. этоксигруппы гидролизуются почти полностью, однако при этом наблюдается частичное омыление ментоксиэтильной группы с выделением ментола. Разрыва связи $-\text{Si}—\text{C}(\text{COR})$ и образования ментилэтилового эфира в этих условиях мы не наблюдали. Реакция проходит по схеме:



При вакуумировании продукта гидролиза при 150°/3 мм на стеклах ходильника конденсировался ментол; содержание углерода в полученных полимерах было заниженным (по сравнению с теоретическим). В то же время при нагревании в вакууме (1–2 мм) переосажденных поли(ментоксиэтил)силооксанов при 100, 150 и 200° в течение 3–8 час. не наблюдали выделение ментола и потери веса. Полученные поли(ментоксиэтил)силооксаны растворимы в бензоле, ацетоне и эфире.

Во избежание омыления этоксигрупп, гидролиз γ -ментоксиэтилхлорсиланов и карбментоксихлорсиланов проводили в присутствии бикарбоната натрия по схеме:



где R=—CH₂CH₂CH₂OC₁₀H₁₉; —CH₂CH(CH₃)COOC₁₀H₁₉; —CH₂CH₂COOC₁₀H₁₉; n=1, 2, 3

Полученные поли-(ментоксипропил) силоксаны и поли-(карбментокси)-силоксаны представляют собой низкомолекулярные полимеры с молекулярным весом порядка 1100—1800, выход полимеров 72—86 %.

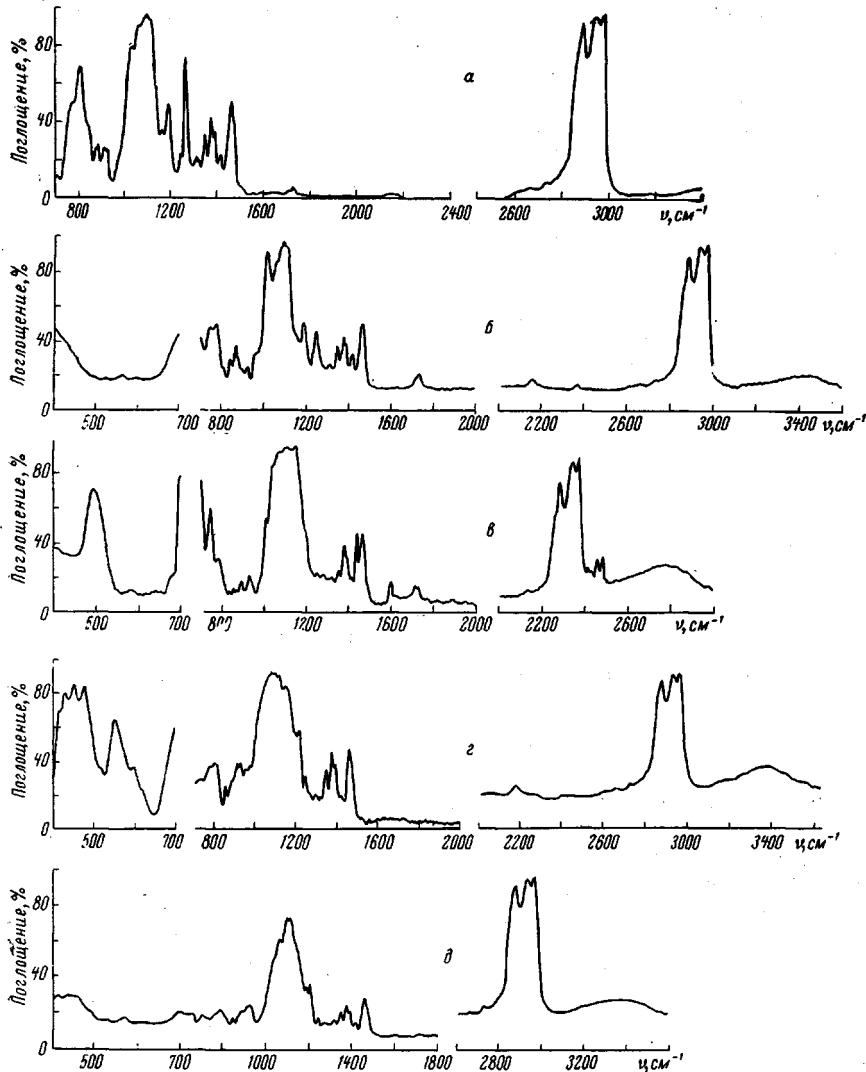
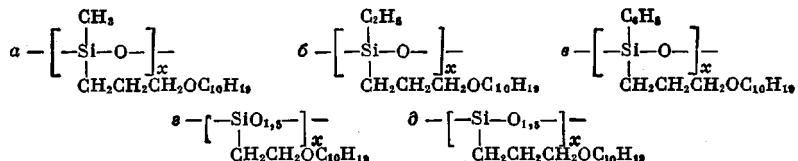


Рис. 1. ИК-спектры:



Полиментоксипропилсилоксаны термически устойчивы, не теряют в весе при нагревании при $200^\circ/2$ мм в течение 3 час.; бис-(диметилментоксипропил)дисилоксан перегоняется без разложения при $200-205^\circ/0.5$ мм [4].

При взаимодействии $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}$ с бикарбонатом натрия в эфирном растворе в присутствии воды было получено вязкое масло $-\left[-\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_{10}\text{H}_{19}\right]_x$, которое, как и следовало ожидать, оказалось термически неустойчиво.

В полученных полимерах исследовали дисперсию оптического вращения. В таблице представлены $[\alpha]_D$, анализ и молекулярный вес полученных полимеров. Все исследованные полимеры, так же как и исходные мономеры, характеризуются отрицательным вращением, причем $[\alpha]_D$ у полимера несколько больше, чем у исходного мономера [3, 4].

На рис. 1 и 2 представлены ИК-спектры некоторых полимеров *. При сравнении спектров полимеров и мономеров (см. [5]) можно видеть, что все основные группировки, характерные для исходных мономеров (за

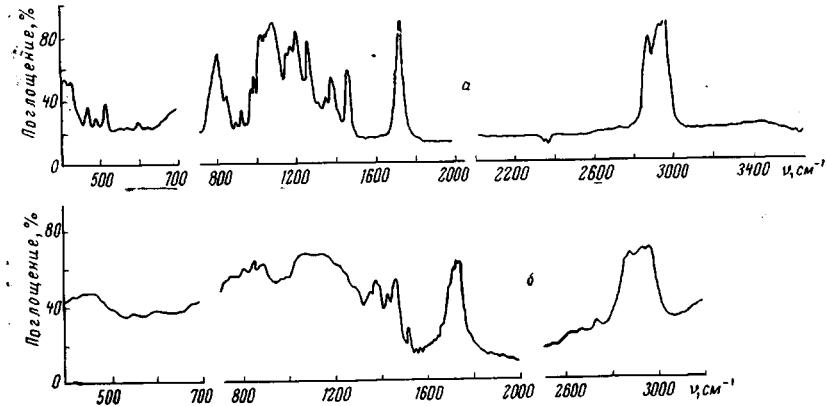
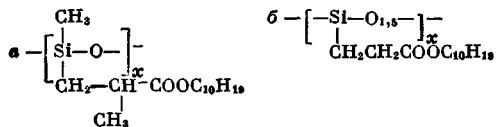


Рис. 2. ИК-спектры:



исключением хлор- и этоксигрупп), остаются также и в полимерах. В спектрах полимеров исчезают полосы поглощения в области 500—800 cm^{-1} , характерные для Si—Cl и Si—OC₂H₅ связей, исчезают четкие пики в области 1050—1200 cm^{-1} , характерные для Si—OC и C—O—C группировок. Вместе этого в этой области появляется широкая полоса поглощения вследствие появления полос поглощения Si—O—Si-связи. Кроме того, в ИК-спектрах полимеров наблюдается небольшое поглощение в области 3330—3440 cm^{-1} , которое можно приписать Si—OH-группировке.

С целью получения более высокомолекулярных полисилоксанов низкомолекулярные ментоксипропил- и карбментоксиполисилоксаны нагревали в присутствии 0,1% KOH или H₂SO₄. Однако при 70—80° в течение 16 час. относительная вязкость 1%-ного толуольного раствора практически не изменялась, а при температурах выше 100° наблюдалось выделение ментола.

Экспериментальная часть

Гидролиз β-ментоксизтилметилдиэтоксисилана (A). а) К 8 г 3%-ного раствора KOH при 50—60°, хорошо перемешивая, прибавили по каплям 4 г A, смесь перемешивали 3,5 часа при этой температуре, органический слой отделили, промыли 3 раза водой, просушили Na₂SO₄, осадок отфильтровали, получили 3,5 г исходного A n_D^{20} 1,4428.

Найдено, %: С 64,93; Н 11,66; Si 8,81. C₁₇H₃₈SiO₃. Вычислено, %: С 64,50; Н 11,46; Si 8,88. (n_D^{20} исходного A 1,4432). Аналогично при гидролизе A и β-ментоксизтил-

* ИК-спектры сняты в оптической лаборатории института общей и неорганической химии АН СССР Н. А. Чумаевским, которому авторы выражают большую благодарность.

Свойства синтезированных полиментоксиалкил- и поликарбментоксисилоксанов

Поли- мер, №	Формулы	Выход, %	Мол. вес		—[α] _D	Найдено, %			Вычислено, %		
			найдено	вычис- лено для звена		Н	С	Si	Н	С	Si
I	O-[—Si(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ COOC ₁₀ H ₁₉] _x	71,1	545	554,81	54,80	10,40	63,42	10,21	10,52	64,94	10,11
II	-[-O-Si-CH ₂ CH ₂ COOC ₁₀ H ₁₉] _x CH ₃ CH ₃	79,5	1125	284,36	65,14	9,88	62,72	9,08	9,91	63,33	9,83
III	-[-O-Si-CH ₂ CH ₂ -COOC ₁₀ H ₁₉] _x CH ₃	68,0	1100	270,36	—	9,11 9,28	61,95 61,65	12,34 12,18	9,68	62,18	10,38
IV	-[-OSi-CHCOOC ₁₀ H ₁₉] _x CH ₃ CH ₃	64,2	1280	270,36	91,76	9,64	60,98	10,37	9,68	62,18	10,38
V	-[-OSi-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OC ₁₀ H ₁₉] _x CH ₃	77,6	1309	256,29	65,9	10,83	65,41	11,02	11,35	65,49	10,9
VI	-[-O-Si-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OC ₁₀ H ₁₉] _x C ₄ H ₉	73,7	1602	270,40	57,30	10,72 10,90	64,12 64,29	11,29 11,17	10,84	66,87	10,43
VII	-[-OSi-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OC ₁₀ H ₁₉] _x C ₄ H ₉	79,4	1238	318,38	—	8,57	66,49	9,98	9,49	71,65	8,81
VIII	-[-O-Si-CH ₂ CH ₂ OC ₁₀ H ₁₉] _x CH ₃	61,27	1276	242,35	—	10,87	62,86	11,36	10,81	64,40	11,58
IX	-[-O _{1,5} SiCH ₂ CH ₂ OC ₁₀ H ₁₉] _x	67,6	5120	235,38	68,57	9,65 9,65	58,95 58,95	11,86 11,91	9,85	61,23	11,99
X	-[-O _{1,5} SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ OC ₁₀ H ₁₉] _x	79,4	1874	249,39	69,54/173,2	10,28	61,76	11,05	10,1	62,62	11,25
XI	-[-O _{1,5} SiCH ₂ CH ₂ -COOC ₁₀ H ₁₉] _x CH ₃	77,9	—	277,36	Не раствор.			11,28 11,92	—	—	11,43
XII	-[-O _{1,5} Si] _x CH ₂ CH ₂ COOC ₁₀ H ₁₉	65,6	—	235,42	»	»		13,75 12,26	—	—	11,93

триэтоксисилана водой или 0,5%-ным раствором HCl получены исходные этоксисиланы. б) 8 г А прибавили по каплям при перемешивании при 50° к 16 г 3%-ного раствора HCl, смесь перемешивали 3 раза при 50—60°, добавили 15 мл эфира, органический слой промыли до нейтральной реакции, просушали, отогнали эфир, остаток вакуумировали при 120—155°/3 мм в течение 5 час.; при этом на стеклах холодильника выделилось 0,0074 г ментола. Получили 5,69 г полимера VIII.

Найдено, %: С 62,96; Н 10,87; Si 11,36; М 1276.

Гидролиз β -ментоксиэтотексисилана (Б). Аналогично при гидролизе 8 г Б в 16 г 3%-ного раствора HCl при 50—60° в течение 3 час. получено после вакуумирования 4,93 г полимера IX и 0,09 г ментола. Полимер переосажден из 10%-ного бензольного раствора и вакуумирован 8 час. при 100°/1 мм.

Найдено, %: С 58,95; 58,95; Н 9,65; 9,65; Si 11,86; 11,91; М 5120 (криоскопич.)

Гидролиз ClSi(CH₃)₂CH₂CH₂COOC₁₀H₁₉ (В). К 4,5 г NaHCO₃ в 50 мл эфира добавили каплю воды и при перемешивании прибавляли по каплям 4,38 г В, смесь перемешивали 1 час, осадок отфильтровывали, эфир отогнали, остаток вакуумировали при 70—80°/1 мм до постоянного веса. Получено 5,66 г дисилоксана (I), выход 71,10%.

Найдено, %: С 63,42; Н 10,40; Si 10,11. Аналогично получены полимер II—VII, X—XII (см. таблицу).

Выводы

Гидролизом ментоксиалкилхлор(алкокси) силанов и карбментоксихлорсиланов получены новые низкомолекулярные поли(ментоксиалкил)- и поли(карбментокси) силоксаны. Полученные полимеры характеризуются отрицательным оптическим вращением.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 VI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Клабуновский, Л. Ф. Годунова, А. А. Баландин, Высокомолек. соед., 8, 441, 1966.
2. Нагата Акира, Иёда Даюн, Синхара Исао, J. Chem. Soc., Japan (ICS), 69, 1957, 166; РЖХим, 1967, 16ж435.
3. К. А. Андрианов, А. А. Мамедов, Л. М. Волкова, Е. И. Клабуновский, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1481.
4. К. А. Андрианов, А. А. Мамедов, Л. М. Волкова, Е. И. Клабуновский, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 356.
5. К. А. Андрианов, А. А. Мамедов, Л. М. Волкова, Н. А. Чумаевский, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2151.

УДК 678.743:678.762

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С БУТАДИЕН-АКРИЛОНИТРИЛЬНЫМИ КАУЧУКАМИ

А. Б. Айвазов, Х. Г. Миндияров, Ю. В. Зеленев,
Ю. Г. Оганесов, В. Г. Раевский

В последнее время часто создаются полимерные композиции, состоящие из полимеров, резко отличающихся по своим физическим свойствам. Возникающие при этом смеси могут быть гетерогенными и гомогенными. В гетерогенных смесях проявляются независимо друг от друга свойства отдельных компонентов, например для них характерны две температуры стеклования [1, 2]. В случае совместимых систем их свойства будут промежуточными по отношению к свойствам компонентов (проявляется одна температура стеклования) [1]. Термодинамическая совместимость определяется знаком изменения изобарно-изотермического потенциала ΔG [3].