

3. Химическое присоединение стабилизатора к молекулам полимера позволяет предотвратить возникновение окраски последнего в процессе термоокислительных воздействий.

Владимирский научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
29 VI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Золотарева, Синтез и исследование эффективности стабилизаторов для полимерных материалов, Центрально-Черноземное книжное издательство, 1964, стр. 25.
2. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, изд-во «Наука», 1964, стр. 6.
3. В. М. Кочина, Н. А. Глазунова, И. П. Маслова, Сб. Синтез и исследование эффективности химикатов — добавок для полимерных материалов, Тамбов, 1969, стр. 211.
4. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 23.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсueva, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

УДК 541.64:547(1'128+26'118)

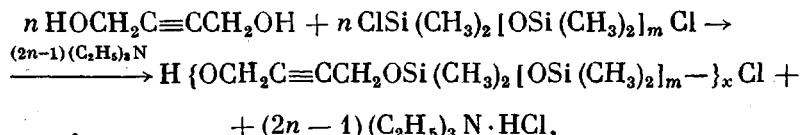
#### РАДИКАЛЬНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕПОЛНЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА К АЦЕТИЛЕНОВЫМ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ ПОЛИЭФИРАМ

*Л. В. Брайнин, Р. А. Черкасов, А. Н. Пудовик*

Свободно-радикальное присоединение фосфорорганических соединений, имеющих подвижный атом водорода, к непредельным углеводородам этиленового и ацетиленового рядов изучено достаточно полно [1—4].

Настоящая работа является продолжением наших исследований по синтезу кремнийфосфорсодержащих полиэфиров присоединением эфиров кислот фосфора к непредельным кремнийорганическим полиэфирам [5—7]. С этой целью нами был синтезирован ряд кремнийорганических полиэфиров с ацетиленовой связью и осуществлено присоединение к ним диалкилфосфористых кислот в присутствии инициаторов свободно-радикальных реакций.

Синтез полидиметилсилокси(силоксан)бутинов осуществляли реакцией поликонденсации 2,3-бутиндиола-1,4 с диметилдихлорсиланом и  $\alpha$ ,  $\omega$ -дихлорполидиметилсилоксантами в среде растворителя и в присутствии акцептора хлористого водорода при низкой температуре или высокотемпературной поликонденсацией тех же реагентов без растворителя



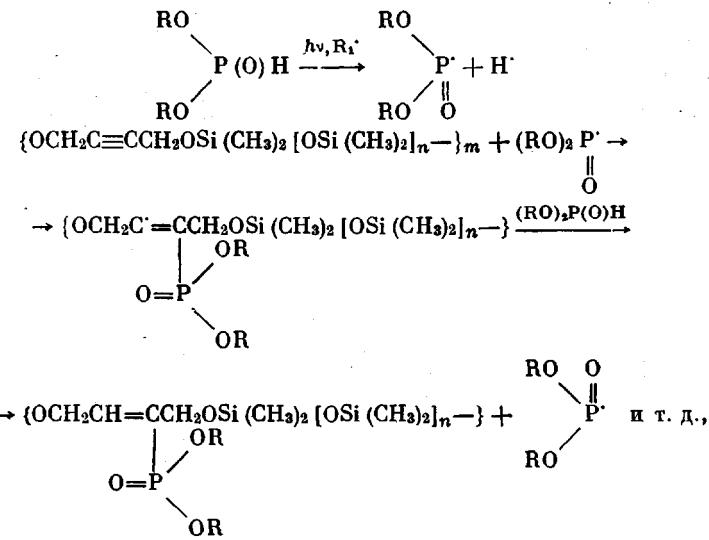
где  $m = 0; 4; 6; x = 1-6$ .

Оба метода позволяют получить продукты аналогичного строения с тем отличием, что при низкотемпературной поликонденсации молекулярный

вес полизифиров и их выход выше. Полученные продукты представляют собой вазелинообразные вещества или густые вязкие жидкости светло-желтого цвета, хорошо растворимые в большинстве органических растворителей, нерастворимые в эфире, гексане и воде. Полизифиры очищали переосаждением из бензольных растворов эфиром и сушили до постоянного веса при 80—100° и остаточном давлении 15—20 мм. Молекулярный вес полизифиров определяли криоскопически в бензоле. Характеристика полученных продуктов представлена в табл. 1.

Строение полученных продуктов подтверждалось данными элементарного анализа и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах продуктов реакции имеются интенсивные полосы поглощения в области 1282—1250  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний группы  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  [8, 9], полоса поглощения в области 1010—1020  $\text{cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям Si—O-связи [8, 9]. Полосы поглощения C≡C-связи в области 2190—2260  $\text{cm}^{-1}$  проявляются слабо [10]. В области 3200—3400  $\text{cm}^{-1}$  имеется широкая полоса, характерная для OH-группы [8].

Далее нами были изучены реакции присоединения диалкилфосфористых кислот к ацетиленовым производным в условиях, обеспечивающих их протекание по свободно-радикальному механизму [3, 4]. Присоединение диэтилфосфористой кислоты к полидиметилсиликс(силоксан)бутинам осуществляли в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) или при облучении УФ-светом. Реакция протекает по следующей схеме:



где  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $n = 0; 4; 6$ .

Наряду с присоединением возможен также процесс теломеризации, приводящий к образованию небольшого количества продуктов большого молекулярного веса. Реакции проводили с эквимолекулярными количествами реагентов в течение 85—90 час. при облучении ртутно-кварцевой лампой ПРК-2 или при 60—70° в присутствии катализитических количеств ДАК. В обоих случаях были выделены продукты аналогичного строения. В ИК-спектрах продуктов присоединения имеются интенсивные полосы поглощения в области 810  $\text{cm}^{-1}$  и 1250—1282  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ -группы [8, 9]. Полоса поглощения в области 1020—1050  $\text{cm}^{-1}$  характерна для Si—O-связи [8, 9]. В области 1250—1300  $\text{cm}^{-1}$ , характерной для валентных колебаний связи  $\text{P} = \text{O}$  и  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , происходит наложение полос и образуется широкая полоса с максимумом в области 1270—1280  $\text{cm}^{-1}$ . На основании данных элементарного анализа можно полагать, что продукты присоединения диалкилфосфористой кис-

Свойства полидиметилсилокси(силоксан)бутинов

Таблица 1

Структурная формула полиэфира	Условия протекания реакции	Выход, %	Молекулярный вес	Элементарный анализ					
				С		Н		Si	
				вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
[-OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -] <sub>6</sub>	0—5°, 760 мм, 6 час.	45	870	50,06	49,56 49,48	7,02	6,32 6,68	19,75	18,45 18,22
[-OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -] <sub>5</sub>	20°, 760 мм, 6 час.	47	760	50,06	49,31 49,18	7,02	7,60 7,75	19,75	18,80 19,40
[-OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -] <sub>8</sub>	100°, 70—20 мм, N <sub>2</sub> ; 6 час.	20	400	50,06	49,68 49,72	7,02	7,04 7,12	19,75	18,61 19,05
{-OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -} <sub>1</sub>	20°, 12 час.	60	510	35,25	36,17 36,41	7,40	8,05 8,15	29,50	29,15 28,70
{OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -} <sub>2</sub>	80—170°, 20 мм, 12 час.	35	720	33,25	34,42 34,97	5,98	6,55 6,92	32,05	30,20 32,17

Свойства продуктов присоединения диэтилfosфористой кислоты к полидиметилсилокси(силоксан)бутинам

Таблица 2

Элементарное звено исходного полиэфира	Молекулярный вес исходного полиэфира	Условия проведения реакции	Содержание Р в полиэфире *		Степень завершенности реакции *	Выход, %	Примечание
			вычислено **	найдено			
[-OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -] <sub>5</sub>	760	УФ-облучение, 60—65°, 85—90 час.	11,1	8,68 8,34	0,79	38	Вязкая масса коричневого цвета
[-OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -] <sub>5</sub>	760	ДАК, 70°, 85—90 час.	11,1	9,21 9,12	0,83	42	То же
{OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -} <sub>1</sub>	510	УФ-облучение, 60—65°, 85—90 час.	5,27	3,62 3,43	0,69	39	Вязкая жидкость светло-коричневого цвета
{OCH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>2</sub> OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -} <sub>1</sub>	510	ДАК, 70°, 85—90 час.	5,27	3,71 3,64	0,70	44	То же

\* Степень завершенности реакции и содержание фосфора определяли в расчете на элементарное звено полиэфира и рассчитывали как отношение содержания фосфора, найденного экспериментально, к вычисленному теоретически.

\*\* Содержание Р в полиэфире вычислено на присоединение по всем тройным связям,

лоты образуются не по всем ацетиленовым связям. Полученные соединения — вязкие гигроскопичные вещества коричневого цвета, хорошо растворимые в диоксане, бензole, спиртах — очищали переосаждением из диоксановых растворов эфиром и сушили в вакууме при 90—100° до постоянного веса. Некоторые свойства полученных продуктов представлены в табл. 2.

Продукты присоединения легко гидролизуются в присутствии влаги воздуха, причем гидролитическая неустойчивость их возрастает с увеличением содержания фосфора в молекуле полиэфира. Вероятно, это объясняется

наличием достаточно сильной электрофильной группировки  $(RO)_2P=O$  в макромолекуле полиэфира, которая усиливает гидролитическую неустойчивость связи Si—O—C аналогично действию галогенов, введенных в органические радикалы связи Si—O—R [11]. Продуктом гидролиза является диметилсилоксандиол  $HO[Si(CH_3)_2O]_nH$ , строение которого было установлено по данным элементарного анализа и ИК-спектроскопии.

Найдено, %: C 32,85; 32,41; H 8,21; 8,19; Si 37,06; 37,26.

Вычислено, %: C 32,4; H 8,21; Si 37,6.

В ИК-спектрах продукта гидролиза имеются интенсивные полосы поглощения в области 1020—1050  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для Si—O-связи [8], полосы поглощения в области 1220—1250  $\text{cm}^{-1}$  характерны для  $Si(CH_3)_2$ -группы [8], колебаниям гидроксильной группы соответствуют полосы поглощения в области 3200—3400  $\text{cm}^{-1}$  [8].

### Экспериментальная часть

2,3-Бутиндиол-1,4—технический продукт—очищали перегонкой при 170—180° при 15  $\text{мм}$ , т. пл. 55°.

$\alpha$ ,  $\omega$ -Дихлорполидиметилсилоксаны получены реакцией теломеризации октаметилтетракисилоксана диметилдихлорсиланом [12].

Получение полидиметилсилокси(силоксана)бутинов. В четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром помещали 21,15 г (0,25 моля) 2,3-бутиндиола-1,4, 80 г (0,8 моля) триэтиламина и 350  $\text{мл}$  сухого диоксана. В охлажденную ледяной водой реакционную колбу прибавляли по каплям в течение 3 час. 32,5 г (0,25 моля) диметилдихлорсилана в 100  $\text{мл}$  сухого диоксана. После прибавления хлорида смесь перемешивали в течение 1,5 часа, а затем нагревали при 75—80° в течение 4 час. Выпавший осадок солянокислого триэтиламина отфильтровывали, промывали сухим диоксаном, из фильтрата отгоняли растворитель при пониженном давлении. Полученный полимер очищали переосаждением из бензольного раствора в эфир и сушили в вакууме до постоянного веса. Получено 27,8 г продукта.

Полидиметилсилоксанбутины получали по аналогичной методике. Характеристику продуктов см. в табл. 1.

Присоединение диэтилфосфористой кислоты к полидиметилсилокси(силоксана)бутинам. Эквимолярную смесь полидиметилсилокси(силоксана)бутина и диэтилфосфористой кислоты облучали в кварцевой колбе лампой ПРК-2 с расстояния 10—14 см в течение 85—90 час. По окончании облучения непрореагировавшую кислоту отгоняли в вакууме, а продукт присоединения очищали переосаждением из диоксанового раствора в эфир и сушили до постоянного веса в вакууме.

Эквимолярную смесь полидиметилсилокси(силоксана)бутана и диэтилфосфористой кислоты нагревали в присутствии катализитических количеств ДАК (0,2% от веса реагирующих веществ) при 70° в течение 85—90 час. Очистку продуктов проводили аналогичным образом.

### Выводы

1. Реакцией поликонденсации 2,3-бутиндиола-1,4 с диметилдихлорсиланом и  $\alpha$ ,  $\omega$ -дихлорполидиметилсилоксантами синтезирован ряд кремнийорганических полиэфиров с ацетиленовой связью в макромолекуле.

2. В результате свободно-радикального присоединения диэтилфосфористой кислоты к полидиметилсилокси(силоксана)бутинам получены

с выходом 33—44% соответствующие полидиметилсилокси(силоксан)-диэтилфосфон)бутаны.

3. В присутствии влаги воздуха продукты присоединения гидролизуются с образованием полисилоксандиолов.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина  
Казанский научно-исследовательский  
технологический институт  
химико-фотографической промышленности

Поступила в редакцию  
29 VI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. R. Stiles, W. E. Vaughau, F. F. Rust, J. Amer. Chem. Soc., 80, 714, 1958.
2. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, Ж. общ. химии, 29, 3305, 1959.
3. А. Н. Пудовик, О. С. Шулындина, Ж. общ. химии, 39, 1014, 1969.
4. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова, О. С. Дурова, Ж. общ. химии, 31, 2656, 1961.
5. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Л. Б. Брайнин, Авт. свид. 242388, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 15, 72.
6. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Л. Б. Брайнин, Авт. свид. 242389, 1968; Бюлл. изобретений, 1969, № 15, 72.
7. А. Н. Пудовик, Р. А. Черкасов, Л. Б. Брайнин, А. А. Файзуллин, Высокомолек. соед., А11, 2018, 1969.
8. А. П. Крешков, В. А. Борк, Е. А. Бондаревская, Л. В. Мышилева, С. В. Савцило, В. Т. Мышилева, Руководство по анализу кремнийорганических соединений, Госхимиздат, 1962, стр. 383.
9. Ю. Я. Михайленко, Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, ЛЦБТИ, 1958, вып. 3, 59.
10. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 91.
11. А. П. Крешков, Кремнийорганические соединения в технике, Промстройиздат, 1956, стр. 171.
12. К. А. Андреев, В. В. Северный, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 1456.

УДК 541.64 : 547 (35 + 32)

#### СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА И *n*-БУТИЛВИНИЛХЛОРИДА ОЛОВА

*B. A. Ящков, B. B. Мальцев, H. A. Платэ*

Одной из возможностей химической модификации поливинилхлорида является, как известно, сополимеризация хлористого винила с другими виниловыми мономерами. Продолжая исследование закономерностей совместной полимеризации винилхлорида (ВХ) и ненасыщенных органических производных олова [1], мы обратились к системе винилхлорид — *n*-бутилвинилхлорид олова, имея в виду выяснение влияния заместителей у атома олова на характер радикальной сополимеризации этого мономера по сравнению с описанным нами ранее процессом сополимеризации винилхлорида с винилтриэтиловым [1].

Синтез *n*-бутилвинилхлорида олова (БВДХО) и попытка его сополимеризации с ВХ описаны [2, 3], но отсутствуют какие бы то ни было данные о химическом строении продукта сополимеризации, его сополимерном характере и о закономерностях этого процесса.

В настоящей статье излагаются результаты работы в этом направлении.