Основные продукты термораспада полиметакрилатов в вакууме (300°, 2 часа, 10^{-4} *тор*)

$ZnCl_2$, вес.%	Глубина распада, %	Мономер, вес.%	Неидентифицированные вещества, вес.%	CH_3OH, вес.%	Непредельные углеводороды	Олигомерная фракция, вес.%
			ПММА			
0	61,5	96	3,2	—	—	0,2
0,5	47,9	84	12,4	0,7	0,3 *	2,4
2,0	34,2	69	19,8	2,5	2,1 *	5,3
			ПБМА			
0	56,6	89,5	0,1	5	1,7 **	3,2
0,5	55,3	73,0	1,5	12,7	1,5 **	7,2
2,0	34,1	66,0	5,7	18,0	1,7 **	3,0

* C_{3-4}. ** Бутен-1.

В ряде работ отмечено, что образование циклов в цепи препятствует деполимеризации и тем самым понижает скорость распада ПММА [3—5]. Возможно, однако, что этот механизм не является единственным, обусловливающим уменьшение скорости деполимеризации. Об этом свидетельствует тот факт, что ДАЦ и акрилатацетат цинка (ААЦ) проявляют более сильный стабилизирующий эффект по сравнению с $ZnCl_2$ (рис. 2); однако эти соединения имеют аналогичные циклу связи

что, по-видимому, исключает протекание обменной реакции. В связи с этим нами ведутся дальнейшие исследования, направленные на выяснение механизма стабилизирующего действия солей цинка при термораспаде полиметакрилатов.

Горьковский институт химии
АН СССР

Поступила в редакцию
21 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. Д. Семчиков, Н. А. Сенина, Л. С. Тэльтовт, Л. М. Терман, Р. П. Черновская, Г. Н. Мухина, Р. Я. Хвиливицкий, Г. А. Разуваев, В. П. Зубов,* Авт. свид. 410050, 1972; Бюлл. изобретений, 1974, № 1, 87.
2. *Л. С. Кочнева, Ю. Д. Семчиков, Л. М. Терман, Г. А. Разуваев,* Высокомолек. соед., *Б15*, 405, 1973.
3. *А. Е. Куликова, Л. А. Герштейн, Е. Н. Зильберман, Т. С. Ястребова,* Высокомолек. соед., *Б14*, 604, 1972.
4. *А. В. Рябов, Б. М. Калинушкин,* Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1966, вып. 1, стр. 45; вып. 2, стр. 205.
5. *N. Grassie, J. R. MacCallum,* J. Polymer Sci., *A2*, 983, 1964.

УДК 541.64 : 542.952

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ С ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ В ГЛАВНОЙ ЦЕПИ

Л. А. Акопян, Э. В. Ованкимян, С. Г. Мацоян

Несмотря на многочисленные исследования, посвященные полимерам с диацетиленовыми группировками в главной цепи, получаемых окислительной дегидрополиконденсацией α,ω-диацетиленовых соединений [1], полимеры с винилацетиленовыми группировками до сих пор не описаны в литературе.

Как известно, монозамещенные ацетилены под влиянием различных каталитических систем подвергаются димеризации (реакция Штрауса) с образованием винилацетиленовых соединений [2]. Ранее нами было показано, что α-ацетиленовые спирты под действием хелатов никеля в пиридине гладко димеризуются в винилацетиленовые гликоли *транс*-конфигурации [3].

Представляло интерес применение этой реакции к терминальным диацетиленовым соединениям для получения винилацетиленовых полимеров по схеме

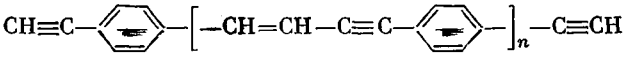
$$HC{\equiv}CRC{\equiv}CH \rightarrow HC{\equiv}CR-[-CH{=}CHC{\equiv}CR-]_n-C{\equiv}CH$$

В качестве терминальных диацетиленов был использован ряд *бис*-производных α-ацетиленовых спиртов, а также *п*-диэтинилбензол.

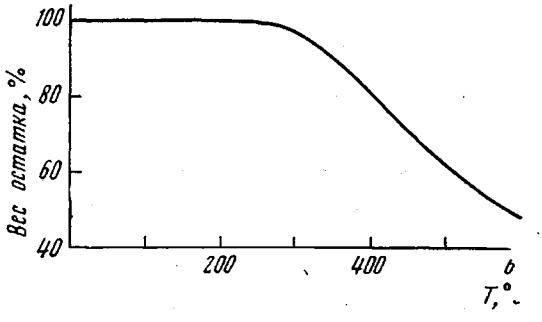
Полимеризацию проводили в условиях гомогенного катализа нагреванием их пиридиновых растворов в присутствии пиридината этилацетоацетата никеля.

Продукты полимеризации *бис*-производных α-ацетиленовых спиртов, (таблица) получаются в виде каучукоподобной массы (выход 70—90%) и фактически являются кислородсодержащими гетероцепными олигомерами ($[\eta]$=0,06—0,08 *дл/г*). Они растворимы в органических растворителях (бензол, диоксан, ТГФ). Как следовало ожидать, в ИК-спектрах этих продуктов имеются характерные полосы поглощения винилацетиленовой системы, т. е. частоты сопряженной двойной (1620, 970 $см^{-1}$) и дизамещенной тройной (2220 $см^{-1}$) связей.

Особый интерес представляет каталитическая полимеризация *п*-диэтинилбензола, при которой с количественным выходом образуется нерастворимый в органических растворителях и неплавкий полимер светло-коричневого цвета



Для подтверждения этой структуры нами специально в условиях полимеризации *п*-диэтинилбензола осуществлена димеризация модельного со-



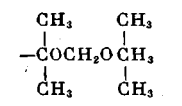
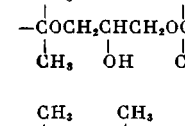
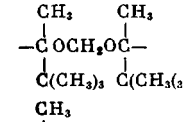
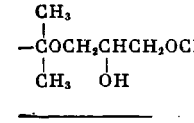
Динамический термогравиметрический анализ полимера *п*-диэтинилбензола

единения — фенилацетилена, приводившая с хорошим выходом к 1,4-дифенилбутенину ($C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}CC_6H_5$).

По данным термогравиметрии (рисунок), полимер *п*-диэтинилбензола в атмосфере воздуха стоек до 250°, заметное разложение начинается лишь с 300°.

Как и следовало ожидать, этот полимер парамагнитен; дает сигнал ЭПР с *g*-фактором, близким к значению для свободного электрона (~2,0), шириной в 7 *э* и интенсивностью, соответствующей $4{,}2 \cdot 10^{17}$ *спин/г*. Его электропроводность того же порядка, что и полимера, полученного окислительной дегидрополиконденсацией *п*-диэтинилбензола

***Бис*-производные α-ацетиленовых спиртов**
$CH{\equiv}CH-[-CH{=}CH{=}C{\equiv}C-R-]_n-C{\equiv}CH$

R	Выход полимера, %	$[\eta]$, *дл/г* при 20°	C, %		H, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
	93,3	0,08 *	71,48	73,29	8,46	8,93
	73,0	0,07 **	66,66	69,60	8,63	8,98
	90,0	0,07 *	77,14	77,22	10,68	10,67
	70,0	0,06 **	64,38	67,32	6,45	8,21

* В бензоле, ** в диоксане.

$-\left[-C{\equiv}C-C{\equiv}C-\langle\bigcirc\rangle-\right]_n-$ [4] и составляет $4\cdot10^{14}$ *ом*$^{-1}$*см*$^{-1}$. По данным элементного анализа, полученный полимер жадно поглощает кислород воздуха до содержания одного атома кислорода на элементарное звено. Судя по ИК-спектрам (поглощение в области связи C–O – 1120 *см*$^{-1}$), кислород полимерной цепью связывается химически.

Следует отметить, что вместо этилацетоацетата никеля с таким же успехом могут быть применены и другие хелатные соединения – ацетилацетонат и салицилальдиминат никеля.

Экспериментальная часть

Диэтинилбензол [5] и *бис*-производные ацетиленовых спиртов [6] синтезированы по известным прописям.

Термостабильность полимера *п*-диэтинилбензола изучалась на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдеи при скорости нагрева 2 *град/мин*.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре ИХФ-2; эталон – ДФПГ.

Полимеризация терминальных диацетиленовых соединений. Раствор 3,0 *г бис*-производных α-ацетиленовых спиртов и 0,1 *г* пиридината этилацетоацетата никеля в 30 *мл* пиридина кипятили в течение 30 час. Полимеры выделяли осаждением из реакционной смеси водой, очищали повторным осаждением из диоксанового раствора подкисленной (HCl) водой и сушили в вакууме (12 *тор*) при 54° (таблица).

Раствор 1,0 *г* *п*-диэтинилбензола и 0,1 *г* пиридината этилацетоацетата никеля в 10 *мл* пиридина кипятили в атмосфере азота в течение 3,5 час. Образовавшийся осадок фильтровали, тщательно промывали последовательно ацетоном, водой, ацетоном и эфиром. Образовавшийся светло-коричневый порошок сушили в вакууме (12 *тор*) при 54°. Выход полимера – количественный. Данные элементного анализа вследствие поглощения полимером кислорода воздуха быстро меняются до значений (%) C 87,70; H 4,36 и в дальнейшем остаются постоянными. $(C_{10}H_6)_n$. Вычислено %: C 95,20; H 4,80. $(C_{10}H_6O)_n$. Вычислено %: C 84,49; H 4,25.

Димеризация фенилацетилена. Раствор 3,0 *г* фенилацетилена и 0,15 *г* пиридината этилацетоацетата никеля в 30 *мл* пиридина кипятили в течение 4 час. Под уменьшенным давлением отгоняли пиридин, остаток растворяли в петролейном эфире и пропускали через колонку, наполненную окисью алюминия, после чего отгоняли петролейный эфир и образовавшиеся кристаллы перекристаллизовывали из метанола. Получено 1,95 *г* (выход 65,0%) 1,4-дифенилбутенина с т. пл. 94,5–95,5°; по лит. данным [7] т. пл. 95–96°.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступила в редакцию
25 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. П. Кудрявцев,* Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969, стр. 87.
2. *F. Straus,* Liebigs Ann. Chem., *342*, 190, 1905; *Ю. Ньюлэнд, Р. Фогт,* Химия ацетилена, Изд-во иностр. лит., 1947; *M. Akhtar, B. C. L. Weedon,* Proc. Chem., Soc., 1958, 303,; *L. Skatteböl,* Acta chem. scand., *13*, 198, 1959.
3. *Л. А. Акопян, С. Г. Григорян, Г. А. Чухаджян, С. Г. Мацоян,* Ж. органич. химии, *9*. 2004. 1973.
4. *И. Л. Котляревский, Л. Б. Фишер, А. А. Дулов, А. А. Слинкин, А. М. Рубинштейн,* Высокомолек. соед., *4*, 177, 1962.
5. *В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев,* Высокомолек. соед., *5*, 793, 1963.
6. *Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян,* Арм. хим. ж., *22*, 858, 1969; *Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Хартян, С. Г. Мацоян,* Высокомолек. соед., *Б12*, 611, 1970.
7. *H. K. Black, D. H. Horn, B. C. L. Weedon,* J. Chem. Soc., 1954, 1704.

УДК 541.64:547.1'128

РАЗВЕТВЛЕННЫЙ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАН

К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Н. В. Перцова, Б. Г. Завин, И. И. Мамаева

В работах [1—3] было показано, что на ранних стадиях анионной полимеризации октаметилциклотетрасилоксана на три- и тетрафункциональных инициаторах ветвленность макромолекул определяется только функциональностью инициатора. При больших степенях превращения исходная звездная структура нарушается. Об этом можно судить по увеличению полидисперности полимера, по уменьшению фактора $g=[\eta]_р/[\eta]_л$. Рост разветвленности макромолекул связан с протеканием побочных процессов за счет передачи цепи.

Замена в исходном циклическом соединении 50% метильных групп на фенильные приводит к увеличению скорости реакции полимеризации и одновременно при высоких степенях конверсии по мономеру — к росту разветвленности макромолекул (при сопоставимых с полидиметилсилоксаном условиях реакции полимеризации). Это связано с большой ионностью связи Si — арил и участием ее в передаче цепи при анионной полимеризации.

В данной работе показано, что при полимеризации 1,3,5-триметил-1,3,5-трифенилциклотрисилоксана на трифункциональном натриевом инициаторе уже при конверсии 36% звездность структуры нарушается. Сравнительная оценка гидродинамических и молекулярно-весовых параметров линейного и разветвленного полидиметилсилоксана, проведенная нами, дала возможность оценить степень нарушения звездности структуры макромолекул при больших степенях превращения триметилтрифенилциклотрисилоксана.

Экспериментальная часть

Полиметилфенилсилоксан (ПМФС) получали при 120° по следующей схеме:

$$(k+m+n)\ [R_1R_2SiO]_3 \xrightarrow{[NaOSi(R_1)_2OSi(R_1)_2O]_3-SiR_2} \rightarrow Na[OSiR_1R_2]_{3k}-OSi(R_1)_2OSi(R_1)_2O-Si(R_2)(OSi(R_1)_2OSi(R_1)_2O[SiOR_1R_2]_{3m}Na)-OSi(R_1)_2OSi(R_1)_2O[SiOR_1R_2]_{3n}Na$$

(R_1—Me, R_2—Ph)

Инициатор брали в количестве 0,01 вес.% в пересчете на NaOH. ПМФС получали при конверсии 36 и 89%. Продолжительность реакции 50 и 120 час. соответственно. Фракционирование проводили в системе циклогексан : CCl_4 в объемном соотношении