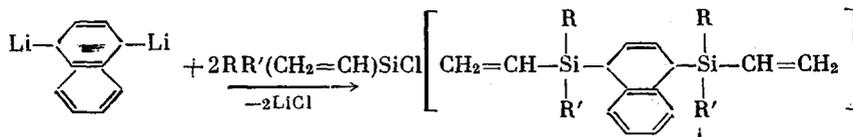


## СИНТЕЗ ЦИКЛОЛИНЕЙНОГО ПОЛИМЕРА КАРБОДИГИДРОНАФТИЛЕНСИЛАНОВОГО РЯДА

*А. И. Ногайдели, Н. И. Чобаниани, Р. Ш. Ткешелашвили*

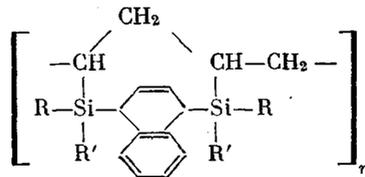
В работах [1, 2] изучены реакции диалкил- и алкил(арил)хлорсиланов с 1,4-дилитий-1,4-дигидронафталином. В данной работе изучена реакция алкил(арил)- и диалкилалкилхлорсиланов с 1,4-дилитий-1,4-дигидронафталином.

При проведении конденсации метилфенилвинил- и диметилвинилхлорсилана с 1,4-дилитий-1,4-дигидронафталином, даже при низких ( $-5$ — $-8^{\circ}$ ) температурах, несмотря на многократные опыты, выделить мономер по указанной схеме не удалось

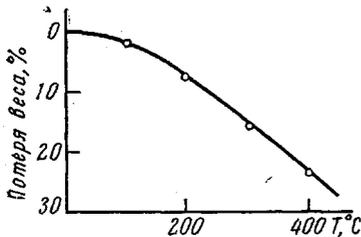


Продуктом реакции всегда является неперегоняющаяся масса, последующей обработкой которой получено растворимое в бензоле и толуоле твердое вещество, фракционированием которого из бензольно-метанольной смеси были выделены полимеры с разными молекулярными весами. При  $\text{R}=\text{CH}_3$  и  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ , получены две фракции с молекулярными весами и с удельными вязкостями соответственно:  $M_1=10\ 000$ ,  $\eta_{\text{уд}}=0,03$ ;  $M_2=108\ 000$ ,  $\eta_{\text{уд}}=0,13$ ; при  $\text{R}=\text{R}'=\text{CH}_3$ , получен полимер с  $M=97\ 000$  и  $\eta_{\text{уд}}=0,12$ .

На основании литературных данных и наших исследований [3, 4] можно предложить следующую структуру образующихся полимеров:



Очевидно, в результате вышеуказанной реакции мономер в момент образования вступает в реакцию циклополимеризации в присутствии такого активного анионного катализатора [5, 6], как 1,4-дилитий-1,4-дигидронафталин.



Термогравиметрическая кривая полимера с  $M=108\ 000$  ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$ )

Здесь мы имеем дело со случаем циклополимеризации, когда мономер содержит несопряженные двойные связи, и циклизация которого, по мнению Батлера [3], энергетически выгоднее, чем межмолекулярный рост цепи. О циклолинейной структуре полимеров также свидетельствует их насыщенность и образование наряду с растворимой также и нерастворимой части полимера.

Построенная нами модель Стюарта — Бриглеба для предлагаемого элементарного звена полимера с соответствующими значениями  $\text{R}$  и  $\text{R}'$  также подтверждает предлагаемую циклолинейную структуру.

Термогравиметрическая кривая полимера с  $M=108\,000$  (рисунок) показывает, что этот полимер недостаточно термостабилен, причиной чего является, видимо, наличие углеводородной цепи в его звеньях.

Рентгенографические исследования полимеров показали, что они имеют аморфную структуру.

Получение полимера на основе метилфенилвинилхлорсилана. К полученному обычным путем 1,4-дилитий-1,4-дигидронафталину (из 20 г нафталина и 4 г лития [7]) добавляли 56,6 г метилфенилвинилхлорсилана при  $-5^\circ$ , реакционную смесь встряхивали 3 часа при комнатной температуре, разлагали водой, экстрагировали эфиром, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили  $\text{CaCl}_2$ . После отгонки растворителя и непрореагировавшего нафталина оставалась неперерегоняющаяся вязкая масса, которую промывали ацетоном для удаления остатков нафталина. Получали желтый порошок, пересажением которого из бензольно-метанольной смеси выделяли две фракции с  $M=10\,000$  и  $108\,000$ , элементный анализ которых соответствовал элементному составу звена полимера.

Найдено, %: С 77,74, 77,80; Si 13,28, 13,51; Н 7,65, 7,48. Вычислено, %: С 78,14; Si 13,31; Н 7,15.

Синтез полимера на основе диметилвинилхлорсилана проводили по вышеуказанной методике. Фракционирование из бензольно-метанольной смеси в этом случае не происходило,  $M=97\,000$ .

Найдено, %: С 72,05, 72,18; Si 18,15, 18,86; Н 8,82, 8,65. Вычислено, %: С 72,46; Si 18,82; Н 8,71.

Полученные полимеры представляют собою хорошо растворимые в большинстве органических растворителей желтые порошки с температурами размягчения  $170-175$  и  $122-126^\circ$  ( $R=\text{CH}_3$ ,  $R'=\text{C}_6\text{H}_5$  и  $R=R'=\text{CH}_3$ ).

ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10. В спектрах полимеров обнаружены полосы поглощения, характерные для групп  $\text{Si}-\text{CH}_3$ ,  $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$  при  $1260$  и  $1430\text{ см}^{-1}$  соответственно, а также полосы поглощения, характерные для нафталинового ядра при  $1600$ ,  $780$  и  $1520\text{ см}^{-1}$ .

Молекулярные веса определяли методом седиментационно-диффузионного анализа в ИВС АН СССР.

Тбилисский государственный университет

Поступила в редакцию  
22 II 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Ногайдели, Р. Ш. Ткешелашвили, Н. И. Чобаниани, Ж. общ. химии, 43, 106, 1973.
2. А. И. Ногайдели, Р. Ш. Ткешелашвили, Н. И. Чобаниани, Ж. общ. химии, 43, 1997, 1973.
3. К. Марвел, Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 130.
4. М. Шварц, Химия и технол. полимеров, 1965, № 3, 39.
5. Пат. США 2481771, 1939.
6. N. D. Scott, I. F. Walker, V. L. Hansley, J. Amer. Chem. Soc., 58, 2442, 1936.
7. Р. Ш. Ткешелашвили, К. А. Андрианов, А. И. Ногайдели, Изв. АН СССР, серия, химич., 1965, 1396.

УДК 541.64 : 539.2

### О МИКРОДЕФЕКТАХ ВБЛИЗИ КРАЯ ПЛЕНКИ НАИРИТА НП

И. М. Горбунов

Наирит НП представляет собой сложный по своей микроструктуре хлоропреновый каучукоподобный полимер — диэлектрик, удобный для исследования (моделирования) явлений далекого эффективного взаимодействия между микродефектами (микропорами) в диэлектрических материалах [1—3].

В работах [3] показано, что поверхности разрывов сплошности многих материалов эффективно влияют на их микроструктуру в области до  $2000\text{ \AA}$ , а в работе [1] — до  $40\text{ мкм}$ . В недавней работе [4] теоретически обосновано существование электрических зарядов, концентрирующихся как вокруг «изолированных» пор, так и на краевых поверхностях исследуемых материалов с упорядоченной структурой в виде ионных кристаллов.