

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) XX

1978

№ 5

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.64:547.1'128

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ПОЛИГЕРМАНООРГАНОСИЛОКСАНОВ**

Авилова Т. П., Быков В. Т., Капустина А. А.

Цель настоящей работы — синтез и исследование полисилоксанов с атомом германия в основной цепи. Для получения полигерманооргансилоксанов нами была использована реакция обменного разложения [1] натриевых солей фенилсилантриола, хлорфенилсилантриола и бромфенилсилантриола четыреххлористым германием при соотношении исходных реагентов 4 : 1. Были получены полигерманофенилсилоксан (I), полигерманохлорфенилсилоксан (II) и полигерманобромфенилсилоксан (III).

Элементный состав полимеров

Полимеры и их фракции	Выход по Si, %	Найдено, %					Вычислено (%) для $(RSiO_{1.5})_m GeO_2$				Мол. масса
		C	Si	Ge	Cl, Br	$\frac{m = Si}{Ge}$	C	Si	Ge	Cl, Br	
I	75,0	51,1	15,6	8,1	—	5,0	46,7	18,7	9,7	—	3300
Фракция 1 полимера I	32,6	46,1	15,3	13,4	—	3,0	44,0	17,1	14,7	—	4800
Фракция 2 полимера I	60,2	52,2	16,1	6,2	—	6,7	49,8	19,3	7,5	—	4800
II	96,5	40,2	14,6	5,9	14,8	6,4	40,0	15,7	6,3	19,8	3300
Фракция 1 полимера II	50,3	27,5	18,3	10,8	13,4	4,3	38,9	14,9	8,9	18,8	3300
Фракция 2 полимера II	35,7	—	12,4	1,8	16,6	17,6	—	16,5	2,4	20,9	3300
III	83,0	35,4	11,3	1,6	32,2	18,0	34,6	13,4	1,9	38,4	4800

Полученные полимеры представляют собой стеклообразные твердые вещества; I и II хорошо растворимы в большинстве органических растворителей; полимер III растворяется через стадию набухания. Полимеры I и II фракционировали методом дробного осаждения.

Результаты элементного анализа и молекулярные массы, определенные методом ГПХ, приведены в таблице. Как видно, в большинстве случаев наблюдаются заниженные содержания кремния, германия и галогена и завышенные содержания углерода по сравнению с вычисленными. По-видимому, в условиях синтеза часть OH-групп, связанных с кремнием, не вступала в конденсацию, а замещалась на бутоксигруппы растворителя. Настоящее предположение подтверждают ИК-спектры (рис. 1): в области 3000–2850 cm^{-1} имеются максимумы при 2985, 2900 cm^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям связей C–H, в бутокси-радикалах.

Некоторое завышение содержания кремния и германия при пониженном количестве хлора в менее растворимой фракции 1 полимера II заставляет предположить частичный отрыв хлорфенильных групп от кремния, который может происходить в процессе синтеза в щелочной среде [2].

Низкое содержание германия в полимере III обусловлено тем, что в ходе синтеза от целевого растворимого полимера был отделен нерастворимый продукт, содержание германия в котором составляло 15 %. Образование его, вероятно, является следствием гидролиза исходных веществ за счет кристаллизационной и конденсационной воды.

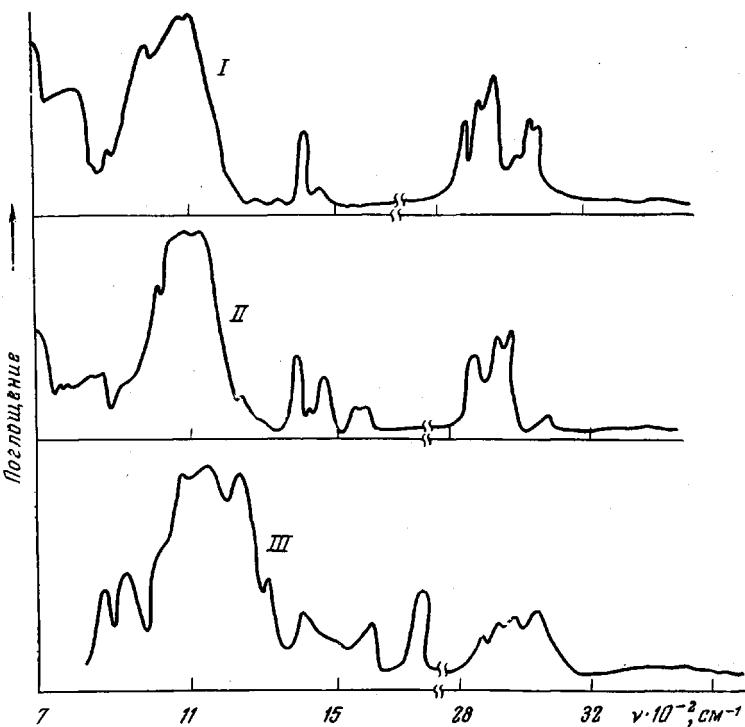


Рис. 1. ИК-спектры полимеров I-III (снято в CCl_4)

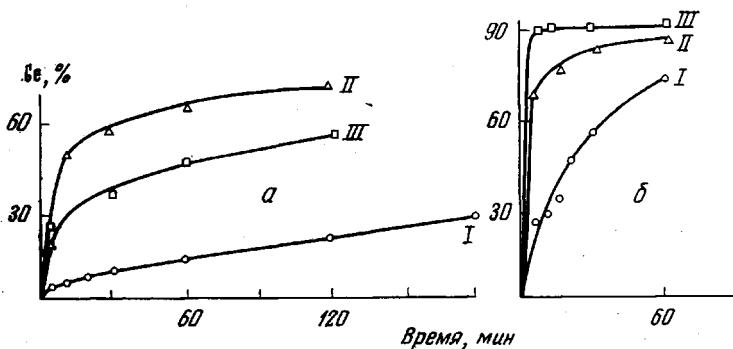


Рис. 2. Исследование гидролитической устойчивости полимеров I-III в гетерогенной (а) и в гомогенной системе (б)

Гидролитическую устойчивость полимеров определяли по степени извлечения германия при обработке их 1 н. H_2SO_4 (рис. 2). Процесс проводили в гомогенной системе полимер — диоксан — раствор кислоты или в гетерогенной системе бензольный раствор полимера — водный раствор серной кислоты по известной методике [3]. Полигерманофенилсилоксан обладает сравнительно высокой гидролитической устойчивостью. Извлечение 60% металла при гомогенном гидролизе происходило за 40 мин., а аналогичные полимеры титана и циркония разрушались на 60% за 15–10 мин. [4]. Полигерманогалогенфенилсилоксаны гидролитически не-

устойчивы. Бензольную часть полимера I после гетерогенного гидролиза анализировали методом ГПХ (рис. 3). Как видно из рис. 3, молекулярная масса продукта гидролиза (4800) оказалась выше молекулярной массы исходного полимера (3300), откуда можно предположить, что в ходе гидролиза шло структурирование полимера.

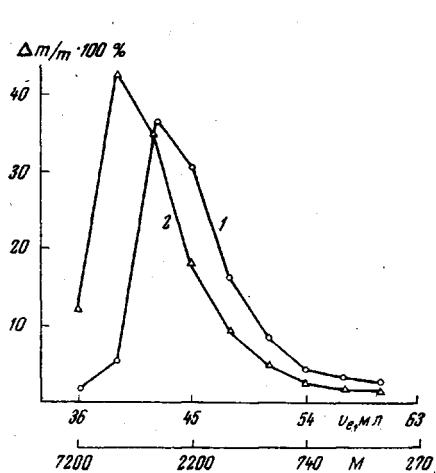


Рис. 3

Рис. 3. Гель-хроматограммы полимера I (1) и продукта его гидролиза (2)

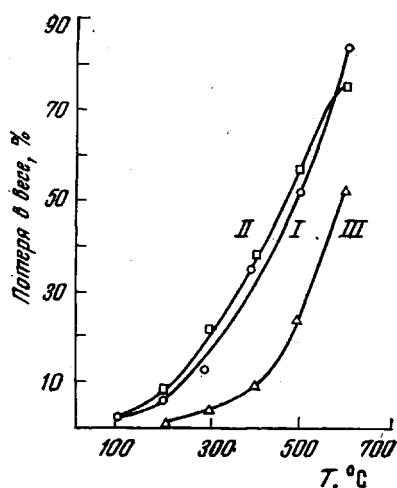


Рис. 4

Рис. 4. Кривые ТГА полимеров I—III

Кривые ТГА (рис. 4) показывают, что синтезированные полимеры устойчивы до 300° . Наибольшей устойчивостью к термоокислению обладает полимер III, что можно объяснить меньшим содержанием в нем металла [5] и стерическими затруднениями.

Использованный четыреххлористый германий имел. т. кип. $83,5—84,5^\circ/760 \text{ tor}$ [6].

Силианолаты натрия синтезировали по методике [1]. Найдено, %: Na 11,1; Si 14,0. $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_2\text{ONa} \cdot 1,7 \text{ H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Na 11,1; Si 13,5. Найдено, %: Na 11,4; Si 13,3; Cl 16,1. $\text{ClC}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\text{ONa}$. Вычислено, %: Na 10,8; Si 13,3; Cl 16,5. Найдено, %: Na 6,9; Br 24,2; Si 7,9. $\text{BrC}_6\text{H}_4(\text{OH})_2\text{ONa} \cdot 4,1 \text{ H}_2\text{O}$. Вычислено, %: Na 6,9; Br 24,1; Si 8,4.

Синтез полимеров вели в бутанольно-толуольной среде. После отделения хлористого натрия реакцию проводили при температуре кипения растворителей до прекращения выделения конденсационной воды.

Полимеры фракционировали методом дробного осаждения в системе бензол — метанол. Молекулярные массы определяли методом ГПХ на сополимере стирола с 4% дивинилбензола [7] на колонке, прокалиброванной по бензойной кислоте, циклическим и линейным силюксанам. Фракции в бензоле по 3 мл высушивали при 100° и определяли вес сухого остатка.

Гомогенный гидролиз проводили в системе 0,1 г полимера, 105 мл диоксана и 20 мл 1 н. H_2SO_4 . Водный слой выделяли действием двойного объема толуола на пробы, взятые через определенные промежутки времени. При гетерогенном гидролизе 1%-ный раствор полимера в бензоле перемешивали с двойным объемом 1 н. H_2SO_4 , и через определенные промежутки времени после расслаивания из водного слоя отбирали пробы, в которых германий определяли колориметрически с фенилфлуороном.

Кривые ТГА снимали на дериватографе в атмосфере воздуха, скорость нагревания 10 град/мин, навески — по 200 мг.

Дальневосточный
государственный
университет

Поступила в редакцию
26 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Андрианов, А. А. Жданов, Докл. АН СССР, 114, 1005, 1957.
2. К. А. Андрианов, В. А. Одинец, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 962.
3. В. Т. Быков, Т. П. Авилова, Н. П. Шапкин, Высокомолек. соед., Б12, 724, 1970.
4. В. П. Маринин, Кандидатская диссертация, Владивосток, Дальневосточный гос. ун-т, 1971.
5. А. И. Петрашко, К. А. Андрианов, Высокомолек. соед., 8, 1505, 1964.
6. J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, London — New York — Toronto, 1930, p. 269.
7. А. Б. Шнейдер, Химия и технология полимеров, 1966, 17.

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ МОЛЕКУЛ В СЛОЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА МИКРОБЛОЧНОСТЬ СОПОЛИМЕРА ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Шапиро Ю. Е., Швецов О. К., Дозорова Н. П.,
Ериков А. А.

Согласно теории эмульсионной полимеризации, разработанной Медведевым с сотр. [1], реакция протекает на поверхности латексной частицы, а не внутри ее. Оудиан не исключает возможности одновременного протекания процесса как в объеме, так и на поверхности частиц [2]. На основании имеющегося в настоящее время экспериментального материала [3] данная концепция является наиболее приемлемой для полимеризации (сополимеризации) полярных мономеров. Это позволило нам предположить [4], что плотность упаковки молекул в слое ПАВ на поверхности латексных частиц должна влиять на формирование полимерной цепи при эмульсионной сополимеризации. В этой работе было показано, что, комбинируя в мицеллах ПАВ соотношение алкилсульфоната (C_{15}) натрия (АСН) и абиетата калия (АК), можно получить мицеллы с различной плотностью упаковки, обусловленной способностью молекул ПАВ образовывать ассоциаты типа кластеров. Максимальная плотность упаковки ПАВ соответствовала мольному соотношению АК : АСН = 2 : 1 при 10°.

Для оценки влияния плотности упаковки ПАВ на микроблоочность сополимеров, полученных низкотемпературной (10°) эмульсионной полимеризацией, были получены сополимеры изопрена (I) и акрилонитрила (А) (СКИН) с использованием 0,1 M растворов смесей АСН и АК различного состава, что соответствовало практически полному адсорбционному покрытию растущих латексных частиц. Для исключения влияния изменения интегрального состава сополимера на интерпретацию результатов синтез проводили с использованием исходного соотношения мономеров, близкого к азеотропическому (38 мол. % акрилонитрила, СКИН-38). Соотношение мономеры — водная фаза составляло 1:1,8, суммарная конверсия мономеров ~50%. Молекулярная масса сополимеров ~2500. Микроструктуру сополимеров изучали методом ЯМР-спектроскопии со сдвигющим реагентом аналогично тому, как это было выполнено нами для сополимеров бутадиена и акрилонитрила [5]. Спектры ЯМР¹Н снимали при 25° на спектрометре BS-487C «Tesla» с рабочей частотой 80 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан. Сополимеры готовили в виде 10%-ных растворов в CCl_4 . Отношение Eu(fod)₃: сополимер варьировали от 0,1 до 1,0 по весу. Величина индуцированного параметрического сдвига метильных, метиленовых и виниленовых сигналов различных триад убывала в рядах AAA>AAI>IAI, AIA>AII>III (рис. 1). Таким образом, применение сдвигующего реагента позволяет селективно сдвинуть в спектре первоначально наложенные сигналы триад и по значениям интегральных интенсивностей определить их количе-