

УДК 541.64:547(39+345)

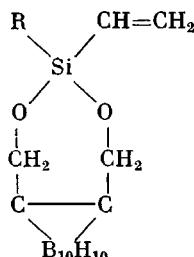
**ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАРБОРАНОВЫХ ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКИХ
ВИНИЛСИЛАНОВ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
ИХ С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ**

*Фрунзе Т. М., Сахарова А. А., Мельник О. А.,
Измайлова Б. А., Еалиниш В. Н.*

Исследована гомополимеризация карборановых экзоциклических винилсиланов с винильной группой и различными заместителями у атома кремния (CH_3 , OCH_3 , Cl). Полимеризацию указанных соединений проводили блочным методом с использованием в качестве инициатора смеси перекиси бензоила и перекиси третичного бутила. В тех же условиях осуществлена сополимеризация этих соединений с метилметакрилатом при различных соотношениях исходных мономеров. Установлено, что гомополимеризация и сополимеризация с метилметакрилатом карборановых экзоциклических винилсиланов в некоторых случаях проходят по винильной группе и сопровождаются частичным раскрытием цикла. Это приводит к образованию структурированных полимеров, содержащих бор и кремний.

Исследования последних лет показали, что к числу полимеров, сочетающих химическую устойчивость с хорошими термическими характеристиками, можно отнести кремнийкарбораны содержащие полимеры [1, 2]. Наибольший интерес представляют полимеры линейного строения, в которых карборановые ядра находятся в основной цепи и связаны с атомами кремния через оксиметиленовые мостики [3, 4].

Карбоценные полимеры, в которых атомы кремния и карборановые ядра связаны между собой также оксиметиленовыми мостиками, но находятся в боковой цепи, до сих пор не были описаны. С целью получения таких полимеров нами была исследована гомополимеризация карборановых экзоциклических винилсиланов общей формулы



где $R = \text{CH}_3$ (I), OCH_3 (II), Cl (III), и сополимеризация их с метилметакрилатом (MMA).

Синтез карборановых экзоциклических винилсиланов осуществляли взаимодействием 1,2-бис-(оксиметил)карборана с соответствующими винилсиланами (метилвинилхлорсиланом, метоксивинилдихлорсиланом и винилтрихлорсиланом) до прекращения выделения хлористого водорода. Полученные вязкие жидкости очищали пе-

регонкой в вакууме. Характеристики мономеров I–III приведены ниже.

Мономер	I R CH ₃	II OC ₂ H ₅	III Cl
Т. кип. °C/Па	169–170/9,331	149–150/1,333	167–168/9,331
Т. пл., °C	65	29	81

Гомополимеризацию 1-метил-1-винил-1-сила-2,7-диокса-4,5-(1,2-карборано)-циклогептана (I), 1-метокси-1-винил-1-сила-2,7-диокса-4,5-(1,2-карборано)-циклогептана (II), 1-хлор-1-винил-1-сила-2,7-диокса-4,5-(1,2-карборано)-циклогептана (III) и сополимеризацию их с MMA проводили блочным способом в стеклянных ампулах в присутствии смеси инициаторов – перекиси бензоила (0,5 мол.%) и перекиси третичного бутила (0,5 мол.%) при постепенном повышении температуры от 20 до 130°. Обра-

Таблица 1

Свойства и элементный состав гомополимеров

Мономер	Степень превращения, %	Полимер	Содержание, %		<i>M_n</i> (эбулифлюкоскопический)	Степень полимеризации	Элементный состав, % *				
			гель	золы			C	H	B	Si	Cl
I	93,6	IA	—	100	460	2	30,55	7,45	39,13	8,56	—
							30,92	7,35	39,70	10,30	
II	98,7	IIA	—	18,9	468	2	27,12	6,85	36,05	10,12	—
							29,14	7,00	37,48	9,74	
		IIБ	79,8	—			28,44	6,83	37,04	10,02	—
III	95,8	IIIА	—	32,3	690	3	27,86	6,65	38,60	9,34	1,31
							24,62	5,81	36,92	9,57	12,14
							(26,08)	(6,15)	(39,13)	(10,15)	(1,29)
	63,5	IIIБ	—	—	—	—	25,85	6,45	35,95	10,47	2,46
							24,62	5,81	36,92	9,57	12,14
							(25,91)	(6,40)	(38,87)	(10,08)	(2,55)

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено, в скобках — вычислено по содержанию хлора.

зование гомополимеры экстрагировали кипячением в бензole в течение 25 ч, затем высаживали метанолом и высушивали в вакууме при 70–80°.

В сополимеризации использовали MMA, освобожденный от стабилизатора и влаги и перегнанный непосредственно перед использованием при пониженном давлении в токе аргона.

Перекись бензоила очищали двукратной перекристаллизацией из хлороформа. Перекись третичного бутила перегоняли в вакууме.

Молекулярные массы полимеров определяли методом эбулифлюкоскопии в хлороформе и методом рассеяния света на фотогениодиффузометре «Fica» (Франция) при $\lambda=5640 \text{ \AA}$ в МЭК.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в тонком слое на призмах KBr, NaCl, LiF.

Было установлено, что при гомополимеризации соединений I образуется только растворимый гомополимер (IA), а при гомополимеризации соединений II и III получены смеси растворимых (IIA и IIIA) и нерастворимых (IIB и IIIB) гомополимеров (табл. 1). Степень превращения соединений I–III в гомополимеры составляет 93–99%.

Все растворимые гомополимеры представляют собой бесцветные вязкие жидкости и являются низкомолекулярными продуктами (димерами и тримерами), что обусловлено, по-видимому, пространственными затруднениями, создаваемыми семичленными экзоциклами при гомополимеризации.

В ИК-спектрах растворимых гомополимеров IA, IIА и IIIA имеются полосы поглощения в области 2600 cm^{-1} , характерные для связей B–H

карборанового ядра, и в области 1140 и 910 см⁻¹, характерные для групп Si—OCH₂. В ИК-спектрах гомополимера IА кроме указанных выше полос поглощения имеются также полосы поглощения в области 1270 и 2960 см⁻¹, характерные для групп Si—CH₃, в спектрах гомополимера IIIА — полосы поглощения в области 1030 и 1150 см⁻¹, характерные для групп Si—OCH₃, в спектрах гомополимера IIIА — полосы в области 810 см⁻¹, характерные для связей Si—Cl. Следует отметить, что в ИК-спектрах гомополимеров IIIА и IIIА кроме указанных выше полос поглощения имеются также полосы в области 3200 — 3400 см⁻¹, характерные для групп Si—OH. Наличие в гомополимерах IIIА и IIIА силанольных групп указывает на то, что одновременно с гомополимеризацией протекает также замещение гидролитически лабильных (Si—OMe, Si—Cl) групп как в исходных соединениях, так и в образующихся гомополимерах. Эти представления хорошо согласуются с данными элементного анализа гомополимера IIIА: наблюдается значительная разница между найденными и вычисленными величинами содержания хлора (табл. 1) и одновременно отмечается заметное увеличение содержания углерода и водорода по сравнению с расчетным. По содержанию хлора из данных элементного анализа было найдено, что фрагменты гомополимера IIIА с силанольными группами составляют 90 мол. %, а хлорсодержащие фрагменты — лишь 10 мол. %.

Следует отметить, что не исключена также возможность разрыва одной из связей Si—O экзоцикла, приводящая к образованию тех же силанольных групп. Возможность разрыва обеих связей Si—O в подобных экзоциклах под действием каталитических количеств кислоты или щелочи, сопровождающегося выделением 1,2-бис-(оксиметил)карборана, была показана в работе [5]. Однако в нашем случае (при гомополимеризации соединений I—III) выделения 1,2-бис-(оксиметил)карборана из смеси образующихся гомополимеров не наблюдалось. Это подтверждает предположение о том, что разрыву в условиях данного эксперимента может быть подвержена только одна из связей Si—O экзоцикла. Об этом же свидетельствуют и данные элементного анализа (соответствие соотношения В и Si).

Нерастворимые гомополимеры IIБ и IIIБ образуются с выходом 80 и 60% соответственно. В ИК-спектрах этих двух полимеров имеются полосы поглощения, характерные для связей B—H карборанового ядра и для групп Si—OCH₂. Кроме того, как и в случае растворимых полимеров, в полимере IIБ имеются полосы поглощения, характерные для групп Si—OCH₃, а в полимере IIIБ — для групп Si—Cl.

Следует отметить, что в ИК-спектрах нерастворимых гомополимеров IIБ и IIIБ, так же как и в ИК-спектрах растворимых гомополимеров IIIА и IIIА, имеются полосы поглощения в области 3200—3400 см⁻¹, характерные для групп Si—OH.

Образование нерастворимых гомополимеров IIБ и IIIБ обусловлено структурированием продуктов, получающихся при гомополимеризации, которое возможно, очевидно, за счет конденсации силанольных групп как с Si—OCH₃ и Si—Cl-группами исходных и промежуточных продуктов, так и между собой. Это подтверждается тем, что во-первых, при гомополимеризации соединения I, имеющего гидролитически стабильные группы Si—CH₃, нерастворимые гомополимеры не образуются, и, во-вторых, в гомополимере IIIБ фрагменты с содержанием силанольных групп составляют уже 80 мол. %, т. е. на 10 мол. % меньше, чем содержание силанольных групп у растворимого гомополимера IIIА.

Таким образом, при блочной гомополимеризации карборановых экзоциклических винилисанов могут быть получены как растворимые низкомолекулярные, так и нерастворимые карбоцепные полимеры, содержащие в боковой цепи семичленные экзоциклы с атомами кремния и карборановыми ядрами, которые соединены с последними через оксиметиленовые мостики.

Представляло интерес изучить поведение карборановых экоциклических винилсиланов указанного строения в реакции сополимеризации с виниловыми соединениями органического ряда. Известно [6], что некоторые соединения, проявляющие малую активность в реакции гомополимеризации, легко сополимеризуются с другими непредельными веществами.

В настоящей работе была исследована сополимеризация мономеров I–III с MMA. Карборановые экоциклические винилсиланы вводили в реакционную смесь в количестве 1, 3, 5, 10 и 20 мол. %, что составляет до 42 вес. %. Во всех случаях были получены твердые стеклоподобные вещества.

Таблица 2
Сополимеризация мономера III с MMA

Состав исходной смеси мономеров, мол. %		Степень превращения, %	$M \cdot 10^{-3}$	Элементный состав, % *					Состав сополимера **, мол. %	
				C	H	B	Si	Cl	MMA	III
99	1	34,8	804	59,91	8,03	нет	нет	нет	100	0
				59,03 (59,98)	8,02 (8,02)	1,06 (нет)	0,28 (нет)	0,35 (нет)		
97	3	37,6	690	59,87	8,03	0,96	следы	нет	99	1,0
				57,11 (59,03)	7,90 (8,02)	3,06 (1,06)	0,79 (0,28)	1,00 (0,35)		
95	5	21,7	572	58,57	8,06	1,69	следы	нет	98,5	1,5
				55,32 (58,48)	7,78 (7,91)	4,93 (1,60)	1,28 (0,41)	1,62 (0,51)		
90	10	21,6	400	58,38	7,98	2,04	0,52	нет	98	2,0
				54,30 (58,00)	7,52 (7,89)	9,05 (2,12)	2,35 (0,54)	2,97 (0,68)		
80	20	21,6	–	58,22	7,51	2,85	0,86	нет	97	3,0
				45,04 (57,11)	7,08 (7,90)	15,60 (3,06)	4,04 (0,79)	5,13 (1,00)		

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено по составу исходной смеси, в скобках — вычислено по найденному содержанию бора.

** Вычислено по содержанию бора.

Было установлено, что при сополимеризации с MMA соединений I и II образуется смесь растворимых и нерастворимых в кипящем бензole продуктов, а при сополимеризации хлорсодержащего мономера III получается полностью растворимый полимер.

Данные по сополимеризации соединения III с MMA представлены в табл. 2.

Обращает на себя внимание тот факт, что степень превращения по мере увеличения мольного содержания хлорсодержащего мономера в исходной смеси от 1 до 20 мол. % уменьшается от ~37 до 21 %. При возрастании мольной доли мономера III от 1 до 10 мол. % значение молекулярной массы сополимера уменьшается вдвое. Эти данные позволяют предположить, что мономер III способствует обрыву цепи ПММА.

Это предположение подтверждается также данными элементного анализа сополимеров. Как видно из табл. 2, имеются значительные расхождения между найденными и рассчитанными для соответствующих составов исходных смесей количествами C, H, B и Si. С увеличением содержания в смеси мономеров соединения III это расхождение становится более значительным. Следовательно, мономер III входит в состав сополимеров в значительно меньшем количестве, чем он содержится в реак-

ционной смеси. В ИК-спектрах сополимеров имеются полосы поглощения в области 2600 cm^{-1} , характерные для связей B—H карбонового ядра, и в области 1140 и 910 cm^{-1} , характерные для групп Si—OCH₂—, а также полосы в области 1740 cm^{-1} , характерные для карбонила сложноэфирной группы. Не наблюдается полос 1620 — 1640 cm^{-1} , характерных для связи —C=C—, что свидетельствует об отсутствии остаточной ненасыщенности в сополимерах. Однако следует отметить, что в ИК-спектрах присутствует очень незначительная полоса в области 810 cm^{-1} , характерная для связи Si—Cl, и имеется полоса в области 3200 — 3400 cm^{-1} , характерная для связи Si—OH. По-видимому, как и в случае гомополимеризации, при сополимеризации мономера III с MMA происходит частичное замещение

Таблица 3

Сравнительные данные по сополимеризации MMA и мономеров I—III

Мономер	MMA, мол. %	Элементный состав, % *				Содержание звеньев мономеров I—III в сополимере (расчитано по содержанию B), мол. %
		C	H	B	Si	
I	90	57,83	7,75	3,99	0,88	4
		57,04	7,93	4,11	1,05	
	80	55,20	8,01	8,50	1,71	9
		53,82	7,86	8,57	2,18	
II	90	58,38	7,98	2,04	0,52	2
		58,00	7,89	2,12	0,54	
	80	58,22	7,51	2,85	0,86	3
		57,11	7,90	3,06	0,79	
III	90	57,17	7,87	4,77	1,10	5
		55,92	7,85	5,02	1,27	
	80	51,30	7,86	10,28	2,75	12
		51,28	7,69	10,76	2,74	

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено по содержанию бора.

гидролитически лабильного хлора с образованием силанольных групп. Это подтверждается данными элементного анализа. Согласно этим данным, сополимеры хлора не содержат. Однако точность метода определения хлора (до 0,5%) и невысокие значения рассчитанных количеств хлора (от 0,35 до 1,0% для сополимеров с содержанием мономера III 1 и 3 мол.% соответственно) не исключают присутствия его незначительных количеств.

Этим же фактором (т. е. незначительным содержанием хлора или силанольных групп) можно объяснить то, что в отличие от гомополимеризации при сополимеризации мономера III с MMA не происходит структурирования за счет конденсации образующихся силанольных групп между собой или с хлором.

Об относительной реакционной способности исследуемых мономеров в реакции сополимеризации с MMA можно судить по сопоставлению соотношения компонентов в исходной реакционной смеси и в составе сополимера. Так, в табл. 3 сопоставлены составы исходных реакционных смесей с данными элементного анализа и с вычисленными по ним составами сополимеров для двух соотношений сополимеризуемых мономеров. Как видно, наибольшую активность в реакции сополимеризации с MMA проявляет мономер II ($R=OCH_3$). При введении его в реакционную смесь в количестве 20 и 10 мол.% содержание его звеньев в сополимере составляет соответственно 12 и 5 мол.%. Эти данные хорошо согласуются с данными по активности мономера и при гомополимеризации.

Как показали результаты исследования, использование при сополимеризации в качестве сомономера MMA, содержащего электроноакцепторную карбоксильную группу, определило направление сополимеризации с ним мономера I ($R=CH_3$). Так, если при гомополимеризации метилсодержащий мономер образует полностью растворимый гомополимер, то при сополимеризации его с MMA получается смесь растворимого и структурированного полимеров, причем с увеличением в исходной смеси циклического мономера количество золь-фракции возрастает.

Обращает на себя внимание тот факт, что в золь-фракции сopolимера MMA с соединением I наблюдается значительное расхождение найденного и вычисленного содержания кремния. Такое несоответствие может быть обусловлено тем, что дополнительное электроноакцепторное воздействие MMA приводит к разрыву в молекуле циклического кремнийкарбораносодержащего мономера второй связи Si—O с отщеплением полисилоксана, о возможности чего упоминалось выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Граймс Р. Н. Карбораны. М.: Мир, 1974, гл. 8.
2. Коршак В. В., Замятин В. А., Бекасова Н. И. Бороганические полимеры. М.: Наука, 1975, с. 69.
3. Фролова З. М., Сарышвили И. Г., Чистякова Л. А., Жигач Л. Ф., Соболевский М. В. Синтез и свойства карборанилметоксиликсанов.— Пласт. массы, 1967, № 2, с. 44.
4. Чеснокова Н. П., Сарышвили И. Г., Соболевский М. В., Фролова З. М., Жигач А. Ф., Родзевич Н. Е. Савушкина В. Н., Вишневский Ф. Н., Логарев М. Б. Олигокарборанилметоксиорганосилоксаны и их свойства.— Пласт. массы, 1978, № 2, с. 73.
5. Schwartz N. N., O'Brien E. I., Karlan S. W., Fein M. M. Carboranes. V. Silicon Derivatives.— Inorg. Chem., 1965, v. 4, p. 661.
6. Коршак В. В. Методы высокомолекулярной органической химии. М.: Изд-во АН СССР, 1953, т. 1, с. 259.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
28.VII.1980

HOMOPOLYMERIZATION OF CARBORANE EXOCYCLIC VINYL SILANES AND THEIR COPOLYMERIZATION WITH METHYL METHACRYLATE

Frunze T. M., Sakharova A. A., Mel'nik O. A.,
Izmailov B. A., Kalinin V. N.

Summary

The homopolymerization of carborane exocyclic vinyl silanes with vinyl group and various substituents at silicon atom (CH_3 , OCH_3 , Cl) has been studied. These compounds were polymerized in bulk using benzoyl peroxide and *tert*-butyl peroxide as initiators. In the same conditions these compounds were copolymerized with MMA at various ratios of initial monomers. It was found that homopolymerization and copolymerization with MMA proceeding with the participation of vinyl group in some cases was accompanied by partially opening of the cycle. This results in the formation of structurized polymers containing boron and silicon.