

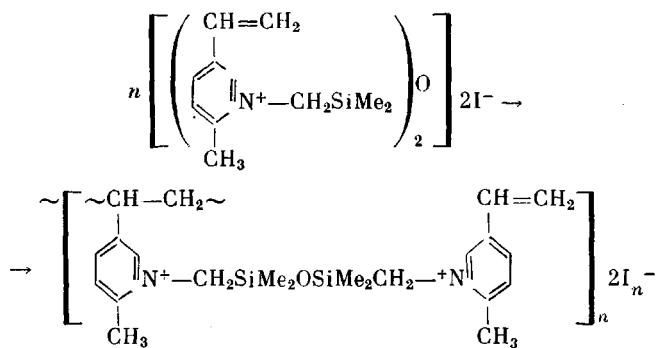
© 1990 г. Ю. Р. Колесник, О. В. Черваков, И. В. Коваль

**СПОНТАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИОДИДА
бис-(2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛ-1-ПИРИДИННИЙМЕТИЛЕН)
ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА**

Обнаружена своеобразная спонтанная полимеризация диена – диодида бис-(2-метил-5-винил-1-пиридинийметилен)тетраметилдисилоксана, протекающая с вовлечением в процесс лишь одной винильной группы мономера. Сохранившиеся винильные группы легко полимеризуются под действием перекисей, образуя сшитый полимер.

Спонтанная полимеризация винил(винилбензил)пиридиниевых солей достаточно детально изучена [1]. Данные о спонтанной полимеризации бис-виниламмониевых производных практически отсутствуют, однако есть сведения об их инициированной полимеризации [2].

Нами обнаружена своеобразная спонтанная полимеризация диена – диодида бис-(2-метил-5-винил-1-пиридинийметилен)тетраметилдисилоксана, протекающая с вовлечением в процесс лишь одной винильной группы мономера



Очевидно, что цепь растет в результате присоединения молекул по винильной группе к цвиттер-иону или к растущей цепи, как в работе [3]. Вероятно, что даже при образовании бис-цвиттер-иона дальнейший рост цепи будет протекать по одной винильной группе мономера: вошедшие в структуру растущей макромолекулы боковые звенья стерически разобщаются и не способны к дальнейшей спонтанной сополимеризации. Полученные данные свидетельствуют в пользу предположения [3] о наличии в растворах упорядоченных агрегатов, стабилизованных гидрофобными взаимодействиями. Полипиридинат I легко присоединяет бром по сохранившимся винильным группам (73–80% от теории). Падение относительной интенсивности валентных колебаний сопряженной винил-пиридиниевой системы ($1635-1645 \text{ cm}^{-1}$) свидетельствует о частичной полимеризации винильных связей. В водном растворе полимер I проявляет полиэлектролитные свойства; $\eta_{\text{пп}} 0,1\%$ -ного раствора в воде составляет 2,5–3,4 дL/g.

Винильные группы боковой цепи полимера I вступают в полимеризацию под действием перекисей, при этом образуется сшитый ограниченно набухающий в воде полимер. Полимер с аналогичными свойствами может быть получен из мономера под действием радикальных инициаторов.

Полимеризацию мономера проводили в насыщенном водном растворе при 80° в течение 15–30 ч; с выходом 72–96% получали аморфное светло-бежевое вещество. Найдено, %: C 40,52; H 5,32; N 4,11; Si 8,75.

$C_{22}H_{34}I_2N_2OSi_2$. Вычислено, %: C 40,48; H 5,25; N 4,29; Si 8,61. ИК-спектры: 1030–1040 см^{-1} (Si—O); 1280–1285, 800–805 см^{-1} (Si—Me₂); 1230–1235 см^{-1} (CH₂— $\overset{+}{\text{N}}$). Инициированную полимеризацию соединения I проводили в водном растворе под действием перекиси водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскаров М. А., Джалилов А. Т. // Синтез ионогенных полимеров. Ташкент, 1978. С. 160.
2. Waite Warren A. Pat. 4373031 USA // РЖХим. 1984. ЗТ1520П.
3. Кабанов В. А. // Успехи химии. 1967. Т. 34. № 2. С. 217.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступила в редакцию
27.03.89

УДК 541.64:547.1'128

© 1990 г. А. Е. Травкин, В. М. Копылов, М. И. Школьник,
А. М. Ковинев, И. М. Райгородский

СООЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ОКТАМЕТИЛЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНА С КОРОТКОЦЕПНЫМИ α , ω -бис-(3-АМИНОПРОПИЛ) ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНАМИ

Проведено изучение соолигомеризации октаметилциклотетрасилоксана и короткоцепных α , ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов, инициируемой полидиметилсилоксанолятами калия или тетраметиламмония. Определены константы скорости реакции и установлено, что лимитирующей стадией является разрыв связей Si—O—Si в короткоцепных α , ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанах.

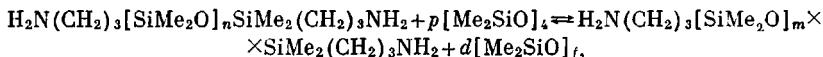
В последнее время интенсивно проводят исследования по разработке методов синтеза блок-сополимеров, содержащих в своем составе чередующиеся органические и кремнийорганические блоки, с использованием в качестве кремнийорганического компонента α , ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов (ОАС). Эти олигомеры используют для получения полимиидосилоксанов, полиамиидосилоксанов, полимочевиносилоксанов и т. п. Основным методом получения ОАС является соолигомеризация органоциклосилоксанов с 1,3-бис-(3-аминопропил)тетраметилдисилоксаном в присутствии нуклеофильных инициаторов — полидиметилсилоксан- α , ω -диолята калия и тетраметиламмония [1].

Согласно работе [1], соолигомеризация 1,3-бис-(3-аминопропил)тетраметилдисилоксана с октаметилциклотетрасилоксаном (D₄), инициируемая 0,02 вес. % полидиметилсилоксанолятом калия ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), проходит до равновесного состояния при 125–160° за 3–8 ч, а инициируемая силоксанолятом тетраметиламмония при 80° — за 40–50 ч.

В настоящей работе проводили исследование соолигомеризации D₄ [2] с короткоцепными ОАС [3] и изучение реакционной способности ОАС с числом атомов кремния 2 (I), 3 (II) и 4 (III) в процессе соолигомеризации с D₄.

Соолигомеризацию ОАС общей формулы $H_2N(CH_2)_3[SiMe_2O]_{1-3}SiMe_2(CH_2)_3NH_2$ с D₄ исследовали при температурах 80–160° в присутствии силоксанолятов калия (IV) и тетраметиламмония (V).

Образование α , ω -бис-(3-аминопропил)олигодиметилсилоксанов при взаимодействии мономерных ОАС с D₄ можно представить следующей схемой:



где

$$n=1-3; \quad p = \frac{40-(n+1)}{4}; \quad f=4-6.$$