

УДК 541.6;547.1'28

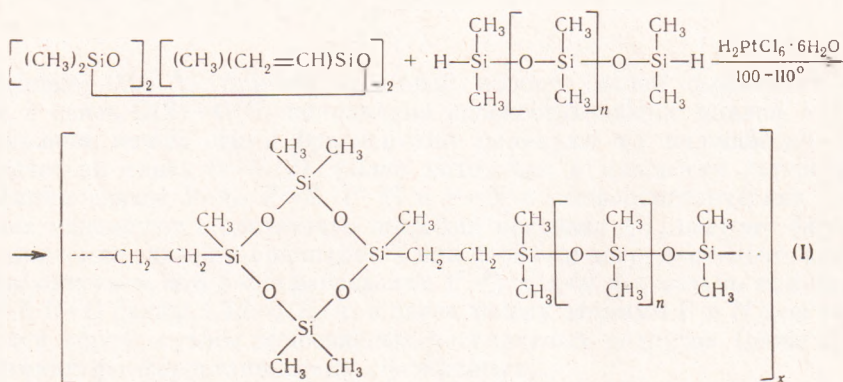
ХИМИЯ

А. А. ЖДАНОВ, академик К. А. АНДРИАНОВ, А. П. МАЛЫХИН

**СИНТЕЗ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИОРГАНОКАРБОСИЛОКСАНОВ
С ОРГАНОЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ
В ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ**

Синтез линейных полиорганосилоксанов, содержащих в полимерной цепи органосилоксановые циклы, представляет собой трудную задачу. Метод гидролитической поликонденсации, обычно применяемый для синтеза полиорганосилоксанов, оказывается непригодным для построения циклолинейного полимера, так как в условиях реакции всегда может происходить раскрытие цикла и образование полимеров со шпитей структурой.

Для нас представляло интерес разработать такие методы синтеза полиорганосилоксанов, которые позволили бы сохранить циклические группировки в полимерной цепи. Для этой цели нами была использована реакция гидридного полиприсоединения, которая протекает в мягких условиях и не затрагивает циклических структур, вводимых в полимерную цепь. Синтез линейных полиорганокарбоксилоксанов с циклическими структурами в полимерной цепи осуществлялся нами по схеме:

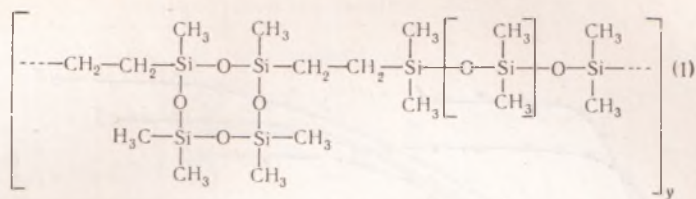


где $n = 0; 1; 4; 5; 6; 10; 20; 27; 34; 57; 94; 150; 200$.

Полимеры подобного строения интересны в том отношении, что они, имея в цепи циклические структуры, обладают высокой реакционной способностью. Так, например, эти полимеры способны легко образовывать шпитей структуры при действии анионных катализаторов.

Исходный дивинилгексаметилциклотетрасилоксан был получен совместным гидролизом диметилдихлорсилана и метилвинилдихлорсилана. Несмотря на использование эффективных ректификационных колонок, а также аналитического хроматографа с препаративной приставкой, нам не удалось разделить изомерные 1,3- и 1,5-дивинилгексаметилциклотетрасилоксаны, которые могут образоваться при совместном гидролизе. Поэтому в полученных полимерах возможно также существование изомерных

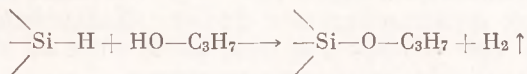
структурных группировок:



По полуколичественной оценке с помощью спектров я.м.р. соотношение изомерных 1,3- и 1,5-циклических структур в синтезированных полимерах составляет примерно 1 : 1.

Синтез полимеров осуществляли в атмосфере аргона при мольном соотношении исходных реагентов 1 : 1 в отсутствие растворителя или в инертном органическом растворителе (например, в толуоле) при 100–110°. Температура реакции была выбрана такой, чтобы в этих условиях не происходило раскрытия органосилоксановых циклов. В качестве катализатора была использована платинохлористоводородная кислота, которую добавляли в реакционную массу в два приема из расчета 1–1,5·10⁻³ г H₂PtCl₆·6H₂O на 1 г исходной смеси. Половину всего количества катализатора добавляли перед началом реакции, а вторую половину — через 25–140 час. после начала нагревания.

Платинохлористоводородную кислоту вводили в виде 0,01 N раствора в тетрагидрофуране. Использование в качестве растворителя для H₂PtCl₆·6H₂O изопропилового спирта приводит к снижению относительной вязкости получаемых полимеров, по-видимому, из-за протекания побочной реакции алкоксилрования:



Проведение реакции в среде инертного органического растворителя (например, толуола) не оказывает существенного влияния на характеристическую вязкость полученного полимера. В присутствии растворителя для ее достижения требуется лишь более продолжительное нагревание реакционной массы.

Данным методом было синтезировано и охарактеризовано 13 ранее не описанных в литературе органициклокарбосилоксанов, результаты элементарного анализа и физико-химические константы которых приведены в табл. 1. Полученные полимеры представляют собой вязкие — высоковязкие бесцветные, прозрачные жидкости, растворимые в ароматических углеводородах и низших простых и сложных эфирах.

В ряде синтезов было прослежено изменение содержания функциональных групп (Si—H по данным и.-к. спектроскопии) в процессе проведения реакции и характер нарастания удельной вязкости реакционной массы. Полученные данные представлены на рис. 1. Как видно, в зависимости от длины α,ω-дигидрополидиметилсилоксана через 10–20 час. нагревания реакционной массы происходит резкое уменьшение оптической плотности Si—H-связи, и ее дальнейшее изменение при помощи и.-к. спектроскопии не может быть прослежено. Однако реакция при этом еще далека от завершения, так как удельная вязкость 1% растворов полимеров в толуоле достигает своего максимального значения только через 50–160 час. нагревания. Из данных табл. 1 видно, что время, необходимое для достижения предельной удельной вязкости 1% растворов полимера в толуоле, существенно зависит от длины цепи α,ω-дигидрополидиметилсилоксана, использованного для получения полиорганциклокарбосилоксана. При получении полиорганциклокарбосилоксанов необходимо использовать исходные

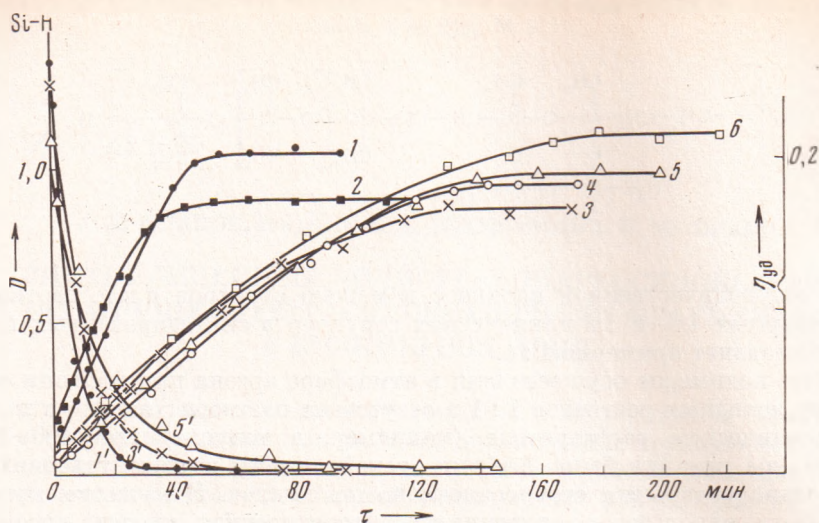


Рис. 1. Характер изменения оптической плотности Si—H-связи (1', 3', 5') и изменения удельной вязкости (1—6) в реакционной массе в процессе синтеза полиорганодиклокарбосилоксанов: 1— $n = 0$, 2—1, 3—4, 4—6, 5—10, 6— $n = 27$

соединения высокой степени очистки и свежеприготовленные, в противном случае полимер получить не удастся или он получается низкомолекулярным. Следы кислых или основных веществ на стенках реакционного сосуда ведут к быстрому нарастанию вязкости системы, при наличии в реакционной массе значительного количества (20–40% от исходного содержания) непрореагировавших функциональных групп. Дальнейшее нагревание реакционной массы при температуре синтеза ведет к ее переходу через 15–40 час. в неплавкое и нерастворимое состояние.

Анализ и.-к. спектров синтезированных полимеров показал, что в них отсутствуют полосы поглощения, имеющиеся в спектрах исходных соединений: при $2180\text{--}2120\text{ см}^{-1}$ полоса, характерная для валентных колебаний Si—H-связи (1, 2), при $1610\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ — для валентных внеплоскостных колебаний несопряженной связи C=C (1, 2), при $3030\text{--}3020\text{ см}^{-1}$ — для валентных колебаний C—H в $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -группе и в области $3090\text{--}3070\text{ см}^{-1}$, характерной для валентных антисимметричных колебаний $=\text{CH}_2$ -группы в $\text{CH}_2 = \text{CH}$ (1, 2). Кроме того, в и.-к. спектрах полученных соединений, в отличие от спектров исходных соединений, в области $2890\text{--}2870\text{ см}^{-1}$ появляется полоса (или плечо) поглощения, характерная для валентных симметричных колебаний C—H-связи в группе CH_2 алкиленовых мостиков (1, 2), а полоса поглощения при $2920\text{--}2900\text{ см}^{-1}$, характерная для валентных колебаний связи C—H в CH_3 -группе, становится более интенсивной и смещается в область $2940\text{--}2920\text{ см}^{-1}$, видимо, из-за наложения на нее антисимметричных валентных колебаний связи C—H в CH_2 -группе алкиленового мостика.

Наряду с этим в и.-к. спектрах синтезированных полиорганодиклокарбосилоксанов сохраняются полосы поглощения, имевшиеся в спектрах исходных соединений: в области $1270\text{--}1260\text{ см}^{-1}$ полоса, характерная для колебаний Si— CH_3 -группы в области 2910 и 2970 см^{-1} полосы, характерные для колебаний C—H-связи в CH_3 -группе и широкая полоса поглощения в области $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, распадающаяся на дублет с максимумами при $1060\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ и $1100\text{--}1070\text{ см}^{-1}$, характерная для антисимметричных колебаний группировки Si—O—Si в полиорганосилоксанах (1, 2). Исключение составляют соединения 1 и 2 (см. табл. 1), в и.-к. спектрах которых полоса поглощения Si—O—Si-группы имеет один максимум при $1090\text{--}1070\text{ см}^{-1}$.

Таблица 1

Результаты элементного анализа и физико-химические константы
полиорганосилоксанов общей формулы (1)

№№ п. п.	η в формуле	Время добавления второй порции катализатора, час.	Общее время нагревания реакционной массы, час.	[η], дл/г	Мол. вес (светорассеянием)	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
						C	H	Si		C	H	Si
1	0	25	56	0,20	—	36,88	8,50	36,76	C ₁₄ H ₃₂ O ₅ Si ₆	36,96	8,42	37,04
						36,98	8,34	36,82				
2	1	25	65	0,18	75 000	36,03	8,20	36,79	C ₁₆ H ₄₄ O ₆ Si ₇	36,31	8,38	37,15
						36,10	8,08	37,06				
3	4	40	125	0,18	—	34,82	8,26	37,17	C ₂₂ H ₆₂ O ₉ Si ₁₁	35,15	8,31	37,36
						34,78	8,28	36,97				
4	5	50	135	0,17	—	34,49	8,19	37,12	C ₂₄ H ₆₈ O ₁₀ Si ₁₁	34,91	8,31	37,41
						34,71	8,40	37,18				
5	6	60	140	0,19	77 000	34,69	8,30	37,23	C ₂₆ H ₇₄ O ₁₁ Si ₁₂	34,69	8,30	37,45
						34,78	8,41	37,38				
6	10	80	160	0,19	—	34,48	8,37	37,45	C ₃₄ H ₉₈ O ₁₆ Si ₁₆	34,13	8,26	37,55
						34,36	8,31	37,49				
7	20	80	180	0,21	—	33,37	8,20	37,74	C ₅₄ H ₁₅₈ O ₂₅ Si ₂₆	33,57	8,23	37,68
						33,39	8,12	37,55				
8	27	90	180	0,24	120 000	33,15	8,23	37,59	C ₆₈ H ₂₀₀ O ₃₂ Si ₃₃	33,32	8,22	37,72
						33,25	8,07	37,41				
9	34	90	190	0,28	—	33,12	8,01	37,44	C ₈₂ H ₂₄₂ O ₃₉ Si ₄₀	33,08	8,21	37,75
						33,29	8,00	37,88				
10	57	100	200	0,37	—	33,01	8,09	37,48	C ₁₂₈ H ₃₈₀ O ₆₂ Si ₆₃	32,84	8,18	37,79
						32,90	8,21	37,75				
11	94	100	230	0,46	170 000	32,89	8,28	37,54	C ₂₃₂ H ₆₃₂ O ₉₉ Si ₁₀₀	32,67	8,17	37,82
						32,54	8,12	37,65				
12	150	120	260	0,85	—	32,75	8,24	37,92	C ₃₁₄ H ₉₃₈ O ₁₅₅ Si ₁₅₆	32,57	8,17	37,84
						32,64	8,07	37,73				
13	200	140	270	0,97	471 000	32,69	8,41	37,81	C ₄₁₄ H ₁₂₃₈ O ₂₁₅ Si ₂₀₆	32,48	8,16	37,86
						32,49	8,24	37,62				

Примечание. Для получения полимеров №№ 1—3 использованы индивидуальные хроматографически чистые α, ω-дигидрополидиметилсилоксаны.

Изучение и.к. спектров синтезированных полиорганосилоксанов и предварительные опыты по длительному нагреванию смеси исходных изомеров гексаметилдивинилциклотетрасилоксана в условиях реакции полиприсоединения позволяют утверждать, что синтез полимеров осуществляется только за счет протекания реакции гидридного полиприсоединения с сохранением структур исходных соединений, а не за счет полимеризации циклического гексаметилдивинилциклотетрасилоксана. Подтверждением наличия органосилоксановых фрагментов в структуре синтезированных полиорганосилоксанов может служить их переход в неплавкое, нерастворимое состояние, благодаря полимеризации органосилоксановых циклов, имеющих в структуре полимера. При нагревании переосажденных полимеров при 100–110° в присутствии 0,001–0,01 вес. % катализаторов анионной полимеризации происходит резкое нарастание вязкости и образование геля. Изменяя длину алкиленсилоксанового мостика между органосилоксановыми фрагментами цепи полиорганосилоксана, можно таким образом изменять среднее расстояние между узлами швов, а следовательно, и свойства образующихся шпанных полимеров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
10 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Чумаевский, Колебательные спектры элементоорганических соединений элементов IVB и VB групп, «Наука», 1967, стр. 49. ² Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, 1963, стр. 385.