

Таблица 4

Результаты взаимодействия ацетиlena (M_1) с дигидросилоксанами (M_2) при избытке ацетиlena

Дигидросилоксан	Условия опт.: Давление, atm	Продолжительность нагревания при 120°, часы	Внешний вид	Выход, вес. %	Мол. вес, средний	Процесса реакции						Соотношение M_1 и M_2 в макромолекуле, принятное при вычислении	
						Элементарный состав, %			Вычислено				
						C	H	Si	C	H	Si		
Тетраэтилдигидросилоксан ¹	Атмосферное	1,5	Масло	50 Высший фракции	510 52,94 53,01 10,94 27,51	Найдено	Элементарный состав, %	Вычислено	Соотношение M_1 и M_2 в макромолекуле, принятное при вычислении	2 : 3			
Диметилдиэтилдигидротетрасилоксан	Атмосферное	5	То же	75 To же	835 56,52 56,61 11,04 25,55	Найдено	Элементарный состав, %	Вычислено	Соотношение M_1 и M_2 в макромолекуле, принятное при вычислении	5 : 4			
Диметилдифенилдигидротетрасилоксан	Атмосферное	9	»	»	608 Общий 20,5 Высший фракции	Найдено	Элементарный состав, %	Вычислено	Соотношение M_1 и M_2 в макромолекуле, принятное при вычислении	4 : 3			
Дизиэтилгексаметилдигидротетрасилоксан	Атмосферное	4	45	»	631 —	Найдено	Элементарный состав, %	Вычислено	Соотношение M_1 и M_2 в макромолекуле, принятное при вычислении	5 : 4			
Густая вязкая масса	Общий	80	799 51,86 51,95 10,34 29,01	Найдено	Элементарный состав, %	Вычислено	Соотношение M_1 и M_2 в макромолекуле, принятное при вычислении	1 : 1					
Густое масло	То же	4	1667 67,57 67,51 6,44 19,00	Найдено	Элементарный состав, %	Вычислено	Соотношение M_1 и M_2 в макромолекуле, принятное при вычислении	1 : 1					

¹ Опыт проводился при недостатке ацетиlena

Таблица 2

Состав продуктов взаимодействия ацетилена (M_1) с тетраалкилдигидродисилоксанами (M_2) (при избытке ацетилена)

Исходный дигидродисилоксан	Давление при получении полимеров, atm	Фракция	Т. кип., °C/мм	Выход, вес. %	Мол. вес	Элементарный состав, %						Соотношение M_1 и M_2 в макромолекуле при вычислении	
						Найдено			Вычислено				
						C	H	Si	C	H	Si		
Тетраэтилдигидродисилоксан (опыт 1)	15	1	102—104/15	24,6	218	58,87	10,80	23,42	59,48	10,79	23,17	2 : 1	
		2	170/4	22,9	323	57,06 57,79	10,94 11,00	24,23 24,37	57,57	10,98	24,45	3 : 2	
		3	Неперегоняющийся остаток	20,5	630	—	—	—	—	—	—		
Диметилдиэтилдигидродисилоксан (опыт 2)	15	1	100—130/6	21,9	196	—	—	—	—	—	—		
		2	130—134,5/6	30,4	—	52,97 53,13	10,47 10,44	27,67 27,62	53,67	10,51	27,86	3 : 2	
		3	Неперегоняющийся остаток	30,4	799	51,86 51,95	10,42 10,34	29,08 29,01	52,35	10,59	28,80	5 : 4	
Тетраэтилдигидродисилоксан (опыт 3)	Атмосферное	1	77,5—85/6	19,0	204	55,61 55,34	11,07 11,00	25,73 25,76	55,54	11,13	25,94	1 : 1	
		2	Неперегоняющийся остаток	75,0	835	66,52 56,61	10,94 10,04	25,62 25,55	56,54	11,06	25,22	5 : 4	

винильная и $1625-1635 \text{ см}^{-1}$ аллильная) связей. Кроме того, для оценки структур, содержащих концевые винильные группы, были использованы также и полосы поглощения асимметричных валентных колебаний концевых $=\text{CH}_2$ -групп [$\nu_{as}=\text{CH}_2 = 3050 \text{ см}^{-1}$].

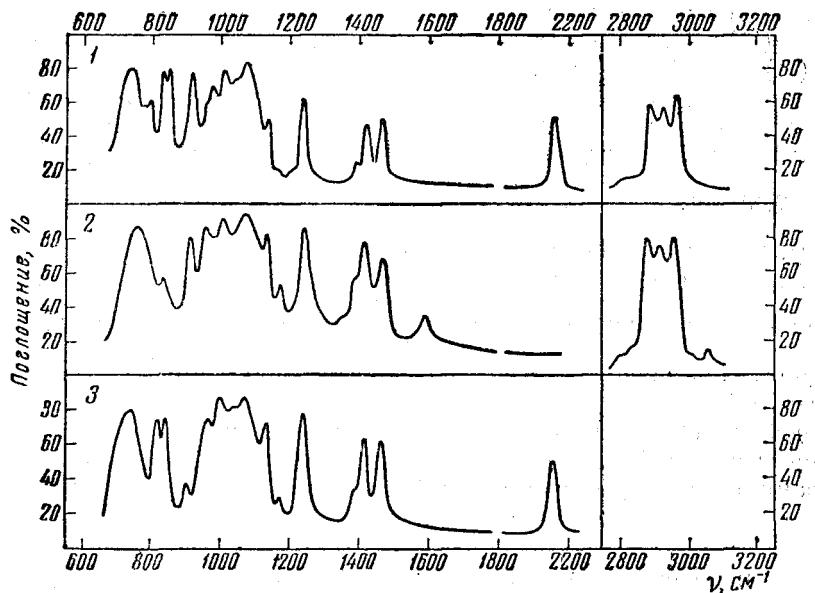
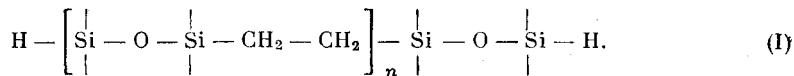


Рис. 1. ИК-спектры поглощения полимеров, полученных при избытке одного из компонентов:

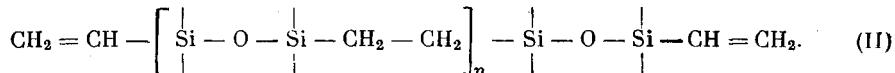
1 — продукт взаимодействия избытка тетраэтилдигидросилоксана с ацетиленом;
2 — продукт взаимодействия тетраэтилдигидросилоксана с избытком ацетиlena;
3 — продукт взаимодействия полимера (II) с избытком тетраэтилдигидросилоксана

Если реакция ацетиlena с дигидросилоксаном проводится при избытке последнего (против эквимолекулярного), то молекулы образующихся полимеров содержат концевые $-\text{Si}-\text{H}$ -группы, о чем достаточно убедительно свидетельствуют ИК-спектры поглощения (см. рис. 1, спектр 1, полоса поглощения в области 2100 см^{-1}).

Структуру макромолекул можно представить в этом случае следующей:



При избытке ацетиlena концевыми группами молекул образующихся полимеров являются $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (см. рис. 1, спектр 2, отсутствие полосы поглощения в области 2100 см^{-1} и наличие полос в области 1595 и 3050 см^{-1}). В соответствии с этим мы предположили, что макромолекулы имеют следующую структуру:

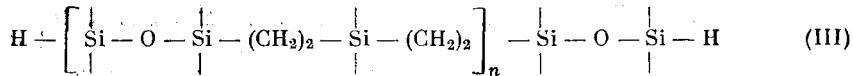


Наличие концевых $-\text{CH}=\text{CH}_2$ -групп в молекулах полимеров, полученных при избытке ацетиlena, доказано нами не только при помощи ИК-спектров поглощения, но и химическим путем. Для этого маслообраз-

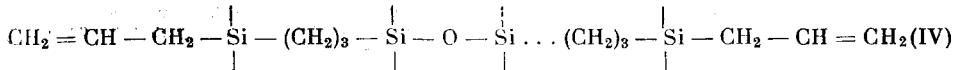
ные полимеры со структурой (II) были подвергнуты нагреванию в присутствии инициатора полимеризации — перекиси третичного бутила как под давлением, так и без применения давления. При этом наблюдалась полимеризация взятых в реакцию продуктов: были получены твердые (не растворимые в известных органических растворителях) полимеры, что подтверждает наличие изолированных кратных связей в исходных продуктах (II). Необходимо отметить, что на те же маслообразные полимеры (II) мы действовали серной кислотой в условиях, в которых обычно проводят процесс раскрытия силоксановых циклов [4]. Однако опыты показали, что полимеры не изменяются в этих условиях.

Была также исследована возможность наращивания цепей полимеров, содержащих концевые функциональные $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{H}$ - или $-\overset{|}{\text{CH}}=\text{CH}_2$ -группы. Полимеры со структурой (II) были обработаны тетраэтилдигидродисилоксаном в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; после обработки в молекулах полимеров были обнаружены $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{H}$ -связи (см. рис. 1, спектр 2 исходного полимера и спектр 3 того же полимера, обработанного дигидродисилоксаном).

Подобной обработке были подвергнуты полимеры, полученные ранее [2] при взаимодействии дигидродисилоксанов с дифункциональными мономерами и имеющие, как мы установили, следующие структуры:



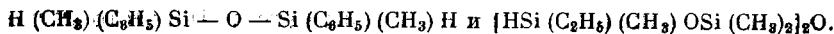
**



Полимер (III) был приготовлен взаимодействием $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$ с $\text{CH}_2=\overset{|}{\text{CH}}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{CH}_2$ при избытке дигидродисилоксана против эквимолекулярного. Полимер (IV) получен из тетраметилдигидродисилоксана и диметилдиаллилсилана при избытке последнего. Структура полимеров (III) и (IV) была установлена на основании ИК-спектров поглощения (см. рис. 2, спектры 1 и 2).

Полимер (III) был обработан ацетиленом в присутствии $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а полимер (IV) — тетраэтилдигидродисилоксаном в тех же условиях. После проведений реакций концевыми группами цепей полимера (III) оказались $-\overset{|}{\text{CH}}=\text{CH}_2$ вместо $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{H}$; в случае же полимера (IV) в макромолекулах были обнаружены $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{H}$, вместо прежних $-\overset{|}{\text{CH}}=\text{CH}_2$ -групп (см. рис. 2, спектры 3 и 4, соответственно). В обоих случаях наблюдалось увеличение молекулярного веса полимера после обработки. Таким образом можно получать полимеры с заданной структурой. Приведенные результаты наращивания цепей являются дополнительным доказательством линейного строения как полимеров, полученных на основе ацетиlena, так и полимеров (III) и (IV).

Ранее [1] нами исследовалась реакция ацетиlena только с тетраалкилдигидродисилоксантами; в настоящей работе были использованы также и другие дигидросилоксаны, а именно:



В случае реакции диметилдифенилдигидродисилоксана с ацетиленом получен полимерный продукт в виде густой вязкой массы с молекулярным весом 1670; диэтилгексаметилдигидротрасилоксан образовал с ацетиленом полимер с молекулярным весом 2490.

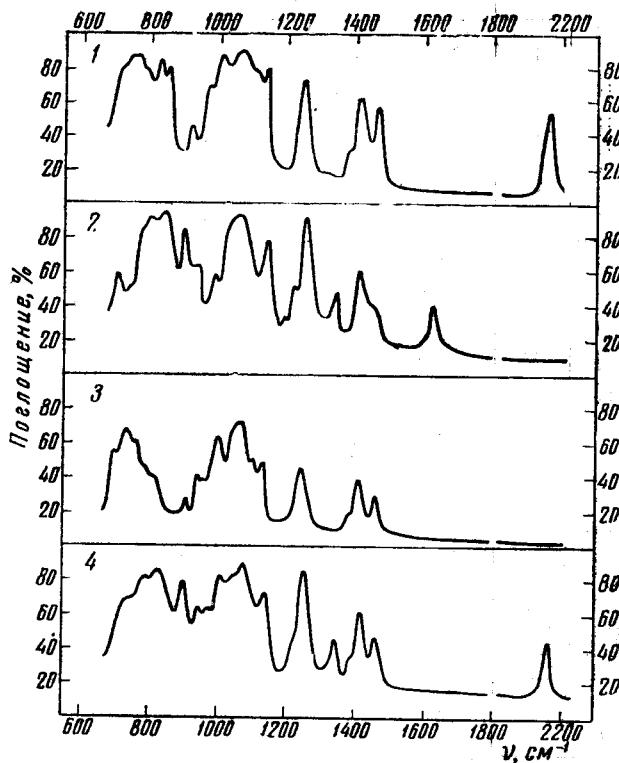


Рис. 2. ИК-спектры поглощения продуктов взаимодействия дигидросилоксанов с дифункциональными мономерами при избытке одного из компонентов:

1 — полимер (III); 2 — полимер (IV); 3 — полимер (III), обработанный ацетиленом; 4 — полимер (IV), обработанный тетраэтилдигидродисилоксаном

Описанные выше исследования проводили при атмосферном давлении, однако нами также изучалось взаимодействие ацетилена с тетраэтил- и диметилдиэтилдигидродисилоксанами под давлением 15 atm (см. табл. 1). При этом были получены маслообразные полимеры, ИК-спектры которых содержат полосы поглощения валентных колебаний как C=C-связи, так и концевой =CH₂-группы (см. рис. 3, спектры 1—4); следовательно, полимеры состоят из молекул линейной структуры.

Продукты взаимодействия ацетилена с дигидросилоксантами, полученные как под давлением, так и без применения давления, были подвергнуты разгонке в вакууме. У выделенных фракций были определены элементарный состав и молекулярный вес и сняты ИК-спектры поглощения. Полученные данные приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Кроме реакций дигидросилоксанов с ацетиленом нами изучались реакции их с фенилацетиленом и дифенилацетиленом. Были получены низкомолекулярные соединения — продукты присоединения или их димеры. Результаты представлены в табл. 3. ИК-спектры поглощения этих продуктов все, за исключением одного (принадлежащего продукту взаимодействия дифенилацетилен с тетраэтилдигидродисилоксаном), имеют

Таблица 3

Результаты взаимодействия замещенных ацетиленов (M_1) с дигидродисилоксантами (M_2)

Состав реакционной смеси			Продукты реакции									Соотношение M_1 и M_2 в макромолекуле, принятное при вычислении		
Мономер M_1	Дигидродисилоксан M_2	Молярное соотношение M_1 и M_2	Внешний вид	Выход, вес. %	Мол. вес, средний	Коэффициент полимеризации	Элементарный состав, %							
							Найдено			Вычислено				
Фенилапетилен	Тетраэтилдигидродисилоксан	1 : 1	а) Маслообразная жидкость	41,4	272	1	64,92	9,83	19,53	65,68	9,64	19,20	1 : 1	
							64,89	9,58	19,44					
То же	Диметилдизтильдигидродисилоксан	1 : 1	б) Густое масло	43,0	504	2	65,12	9,33	18,63	65,68	9,64	19,20	1 : 1	
							64,86	9,38	18,82					
» »	Диметилдифенилдигидродисилоксан	1 : 1	То же	82,6	476	2	64,28	9,09	20,03	63,6	9,1	21,24	1 : 1	
							64,06	8,89	20,18					
Дифенилапетилен	Тетраэтилдигидродисилоксан	1 : 1	Густая вязкая масса	88,7	696	2	72,31	6,72	15,13	73,27	6,70	15,58	1 : 1	
							72,29	6,78	15,47					
То же	То же	1 : 2	Густое масло	97,5	335	1	71,72	8,62	14,31	71,72	8,74	15,20	1 : 1	
							71,92	8,44	14,39					
То же	То же	1 : 2	То же	52,0	338	1	71,29	8,91	15,19	71,72	8,74	15,20	1 : 1	
							71,29	8,66	15,35					

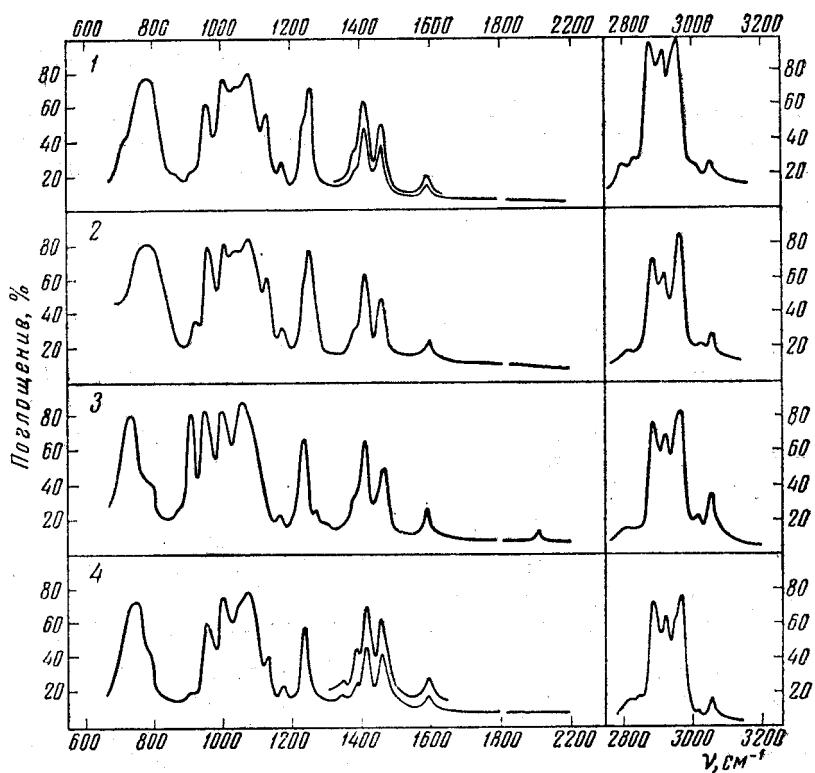


Рис. 3. ИК-спектры поглощения продуктов взаимодействия, полученных под давлением:

1,2 — диметилдиэтилгидродисилоксана с ацетиленом (1 — фракция 3, опыт 2, табл. 2; 2 — фракция 2, опыт 2, табл. 2); 3, 4 — тетраэтилдигидродисилоксана с ацетиленом (3 — фракция 1, опыт 1, табл. 2; 4 — фракция 2, опыт 1, табл. 2)

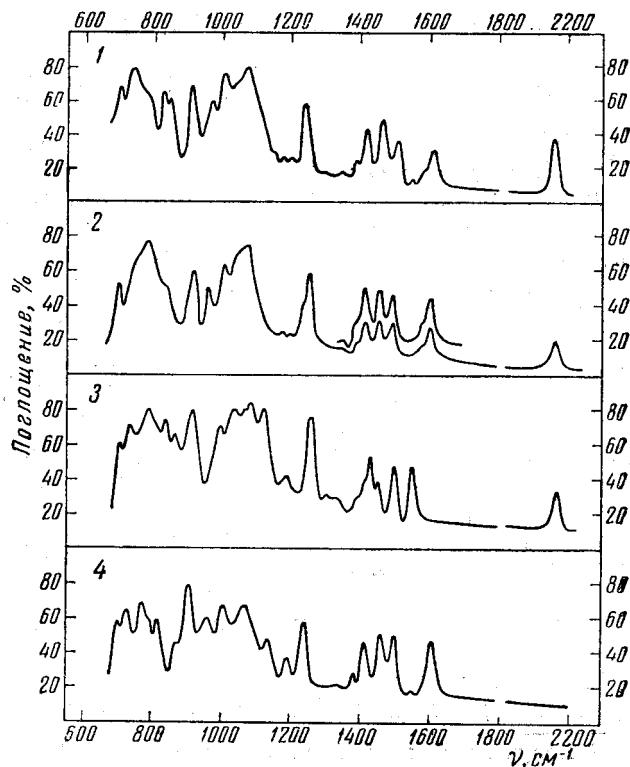


Рис. 4. ИК-спектры поглощения продуктов взаимодействия:

1 — фенилацетилена с тетраэтилдигидродисилоксаном;
2 — фенилацетилена с диметилифенилдигидродисилоксаном;
3 — фенилацетилена с диметилдифенилдигидродисилоксаном;
4 — дифенилацетилена с тетраэтилдигидродифенилдисилоксаном

полосы поглощения, отвечающие валентным колебаниям —Si—H -связей (см. рис. 4, спектры 1—3). На основании полученных данных можно заключить, что эти продукты имеют линейную структуру. Вопрос о строении соединений, полученных из дифенилацетилена, остается пока неясным.

Экспериментальная часть

Синтез тетраэтил- и диметилдиэтилдигидродисилоксанов был описан нами ранее [2].

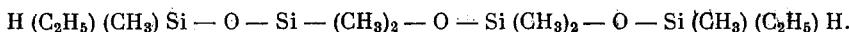
*сiмм-*Диметилдифенилдигидродисилоксан получен гидролизом избыточным количеством воды эфирного раствора метилфенилхлорсилана при комнатной температуре с выходом 75—85 %. Метилфенилхлорсилан может быть легко получен из метилдихлоргидросилана и бромбензола по реакции Гриньяра или высокотемпературной конденсацией метилхлордигидросилана и хлорбензола.

Т. кип. 133—134°/3 мм; n_D^{20} 1,5282; d_4^{20} 0,9984;

MR_D (найд.) 79,8; MR_D (выч.) 79,8

Найдено %: С 65,16; 64,93; Н 7,03; 7,04; Si 21,61; 21,54.

$C_{14}H_{18}Si_2O$. Вычислено %: С 65,05; Н 7,12; Si 21,74



К смеси 90 г метилэтоксилхлорсилана и 28 г *сiмм*-тетраметилдихлорсилана¹ в 250 мл этилового эфира приливали при эффективном перемешивании 50 мл воды в течение 1,5 часа. Смесь перемешивали дополнительно еще 2 часа, эфирный слой промывали дважды водой и сушили CaCl_2 . Эфир отгоняли, а остаток разгоняли на колонке; выделены две фракции:

1-я Н(CH_3) (C_2H_5) Si—O—Si(C_2H_5) (CH_3) H с т. кип. 122—125°

и

2-я [$\text{H}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Si}—\text{O}—\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ с т. кип. 109,5—110,9°/30 мм (21,5 мл);

n_D^{20} 1,4002; d_4^{20} 0,8709; MR_D (найд.) 86,44; MR_D (выч.) 86,48

Найдено %: С 38,78; 38,59; Н 9,82; 9,72; Si 36,12; 35,73

$C_{10}H_{30}Si_4O_3$. Вычислено %: С 38,65; Н 9,73; Si 36,19.

Фенилацетилен приготовлен из α , β -дигидростирола [6]; т. кип. 55°/35 мм, n_D^{20} 1,5497; d_4^{20} 0,9300

Дифенилацетилен применяли продажный с т. пл. 62,5°.

Получение полимеров. Исследование взаимодействия ацетиленов с дигидросилоксантами при атмосферном давлении проводилось нами, как и ранее [1]. Реакцию замещенных ацетиленов с дисилоксантами осуществляли по методу, также описанному ранее [2]. Опыты с ацетиленом под давлением проводили следующим образом. В реактор из нержавеющей стали (емкостью 50 мл), снабженный мешалкой, помещали 0,15 моля дисилоксана и 0,03 мл 0,1 M раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изобутиловом спирте (этот раствор вводили в запаянной стеклянной тонкостенной ампулке). Реактор затем закрывали, продували чистым азотом и заполняли очищенным ацетиленом под давлением 15 atm. По окончании заполнения приводили в движение мешалку, причем ампулка с катализатором разбивалась, нагревали реактор до 120° и выдерживали при этой температуре в течение 4 час. Обработку реакционной смеси по окончании нагревания производили описанным ранее способом [1]. Молекулярный вес полимеров во всех опытах определяли криоскопическим методом в бензole.

Полимеризацию маслообразных полимеров до твердых проводили под давлением 6000 atm в свинцовых ампулах, а без применения

¹ Полученного по методике, описанной в [5].

давления — в запаянных стеклянных ампулах при 130° в течение 6 час. в присутствии перекиси третичного бутила (1 вес. %). Полученные бесцветные полимеры не растворимы ни в одном из известных органических растворителей.

Съемку ИК-спектров поглощения полимерных продуктов производили на двухлучевых инфракрасных спектрофотометрах ВИКС М-3 с призмами из NaCl и LiF (для призмы NaCl $\Delta\nu = 10 \text{ см}^{-1}$ в 1000 см^{-1} ; для LiF $\Delta\nu = 6 \text{ см}^{-1}$ в 3000 см^{-1}). Исследуемые вещества помещали в виде тонких слоев между двумя плотно прижатыми окошками из NaCl .

Считаем приятным долгом выразить благодарность А. Д. Петрову и И. В. Обреимову за внимание к работе.

Выводы

1. Проведено исследование взаимодействия ацетилена и его производных с дигидродисилоксантами; получены полимерные продукты и определен их состав.

2. Исследовано строение полученных веществ. Установлено, что продукты взаимодействия ацетилена с дигидродисилоксантами обладают линейной структурой и в зависимости от соотношения исходных реагентов (ацетилена и дигидродисилоксана) содержат различные концевые группы в молекулах: $-\overset{|}{\text{Si}}-\text{H}$ или $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

4. Продукты с концевыми винильными группами в цепях способны в присутствии перекисного инициатора полимеризоваться далее с образованием твердых нерастворимых полимеров.

Институт элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
4 IV 1960

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Полякова, М. Д. Сучкова, В. М. Вдовин, В. Ф. Миронов, В. В. Коршак, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 2257.
2. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. М. Вдовин, В. Ф. Миронов, А. Д. Петров, Докл. АН СССР, 128, 960, 1959.
3. А. М. Полякова, Н. А. Чумаевский, Докл. АН СССР, 130, 1037, 1960.
4. К. А. Аидрианов, М. В. Соболевский, Высокомолекулярные кремний-органические соединения, М., 1949, стр. 183.
5. W. Patnode, D. F. Wilcock, J. Amer. Chem. Soc., 68, 358, 1946.
6. H. Fießelman, K. Sasse, Chem. Ber., 89, 1775, 1956.

SYNTHESIS OF POLYMERS CONTAINING SILOXANE AND HYDROCARBON UNITS IN THE MACROMOLECULAR BACKBONE AND INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURE. IV

*A. M. Polyakova, V. V. Korshak, M. D. Suchkova, V. M. Vdovin,
N. A. Chumaevskii*

Summary

The reaction of acetylene and of its derivatives with dihydrodisiloxanes was investigated. Polymer products were obtained and their structure was determined. Polymers with vinyl and groups were capable of further polymerization in the presence of a peroxide initiator to form solid insoluble products.