

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

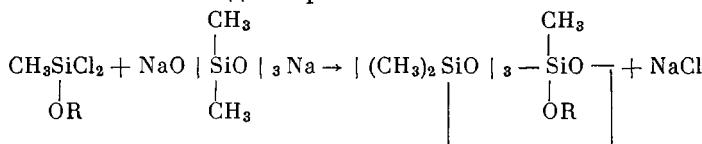
1961

№ 10

О СИНТЕЗЕ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ГЕПТАМЕТИЛАЛКОКСИЦИКЛОТЕТРАСИЛОКСАНОВ

К. А. Андрианов, Лора М. Волкова

Реакции полимеризации органосилоксановых циклических соединений лежат в основе синтеза полимеров с неорганическими линейными цепями молекул, обрамленными органическими группами. В ряде работ было показано, что органические группы, обрамляющие неорганические кольца из атомов кремния и кислорода, оказывают большое влияние на скорость размыкания и полимеризации циклов [1, 2]. Представляло определенный интерес изучить реакции синтеза органосилоксанов, содержащих, наряду с диметилсилоксанными группами, метилаллоксисилоксанные группы и исследовать полимеризацию таких циклов. Замена диметилсилоксанных групп на метилаллоксисилоксанные группы позволяет перейти к синтезу линейных полимеров, содержащих функциональные аллоксигруппы, и осуществлять различные реакции в цепях. Для синтеза гептаметилаллоксисилоксансов была применена реакция обменного разложения между двунатриевой солью 1,5-диоксигексаметилтри-силоxана и метилаллоксидихлорсиланами:



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$.

Реакцию проводили в среде сухого бензола, и она протекала с выделением большого количества тепла. При взаимодействии двунатриевой соли 1,5-диоксигексаметилтри-силоxана с метилэтоксидихлорсиланом был получен гептаметилэтоксициклотетрасилоксан, а при взаимодействии двунатриевой соли 1,5-диоксигексаметилтри-силоxана с метилбutoксидихлорсиланом был получен гептаметилбutoксидциклотетрасилоксан.

Выделенные аллоксиоргансциклотетрасилоксаны представляют собой прозрачные жидкости. Свойства полученных соединений приведены в табл. 1. Структура полученных соединений была установлена по элементарному составу, ИК-спектрам (рис. 1) и количественным реакциям на аллоксигруппы.

Таблица 1

Физические свойства метилаллоксисилоксансов

Метилаллоксисилоксан	Т. кип., °C / mm	d_{4}^{20}	n_D^{20}	$M_R D$	
				найдено	вычислено
Гептаметилэтоксициклотетрасилоксан	65/1,5	0,9833	1,3987	80,12	80,24
Гептаметилбutoксидциклотетрасилоксан	93—95/1	0,9703	1,4050	89,21	89,52

Реакция размыкания гептаметилалкоксициклотрасилюксанов была изучена в присутствии едкого кали как катализатора при 130° дилатометрическим методом. Опыты показали, что большое влияние на процесс

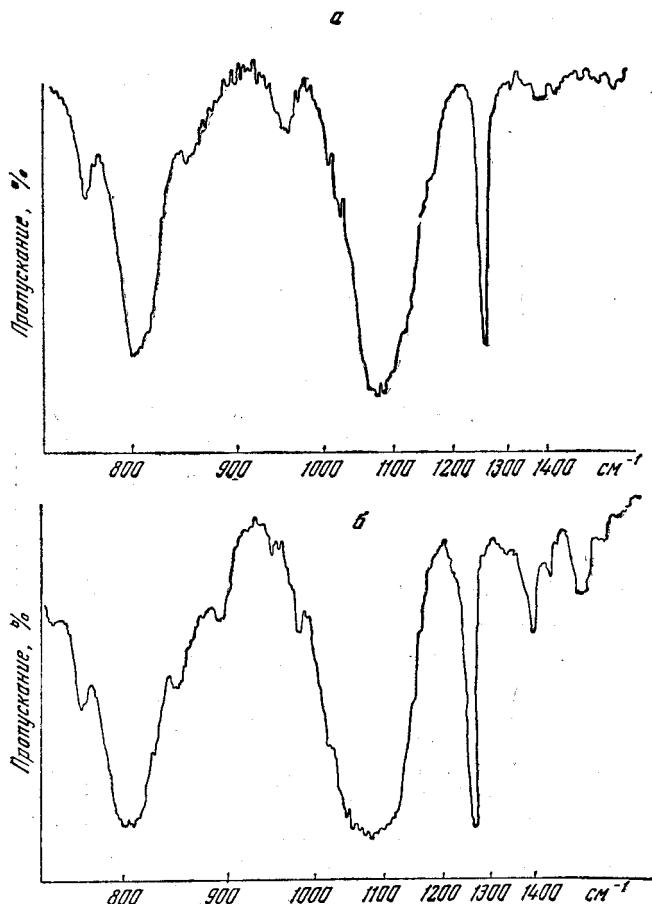


Рис. 1. ИК-спектры: а — гептаметилэтоксициклотрасилюксан; б — гептаметилбутоксициклотрасилюксан

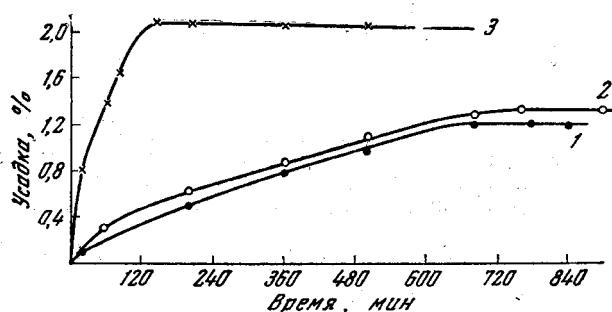


Рис. 2. Кинетика полимеризации: 1 — гептаметилбутоксициклотрасилюксана; 2 — гептаметилэтоксициклотрасилюксана; 3 — октаметилциклотрасилюксана

полимеризации оказывает состав органосилоксанных групп, входящих в восьмичлененный цикл. Если судить о степени полимеризации по изменению объема полимера (см. рис. 2 и табл. 2), то легко видеть, что введение

алкооксигруппы, особенно бутооксигруппы, резко замедляет процесс полимеризации. Гентаметилбутооксициклотетрасилоксан полимеризуется медленно (кривая 1), но с высоким выходом (84,28%). При этом получается полимер с молекулярным весом 2140. Гентаметилэтоксициклотетрасилоксан полимеризуется быстрее (кривая 2) с выходом 81,82% и молекулярным весом полимера 2200. Анализ полимера показывает, что его химический состав соответствует звену цепи полимера, приведенному в уравнении:

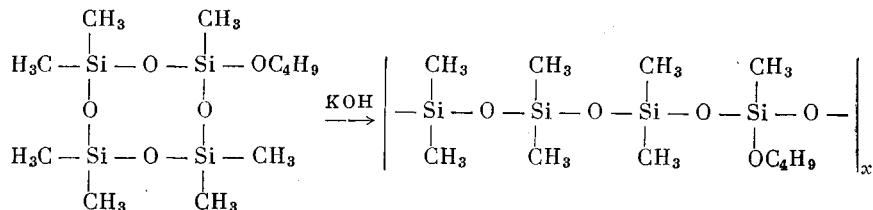


Таблица 2

Полимеризация органоцикlosилоксанов
(Концентрация катализатора 0,5 %, температура 130°)

Органоцикlosилоксан	Время, мин.	Усадка, %	Выход полимера, %
Гентаметилэтоксициклотетрасилоксан	760	1,35	81,82
Гентаметилбутооксициклотетрасилоксан	680	1,23	84,28 ¹
Октаметилциклотетрасилоксан	140	2,08	89,34

¹ Найдено, %: С 35,38; 35,41; 35,58; Н 8,32; 8,49; 8,49; Si 32,3; 32,6; OC_nH_{2n+1} 18,6.

Экспериментальная часть

Метилэтоксидихлорсилан, метилбутоксидихлорсилан и двунатриевая соль, 1,5-диоксигексаметилтрисилоксан синтезированы по известным методикам [3—5].

Гентаметилэтоксициклотетрасилоксан. В четырехгорловую колбу, снабженную мешалкой с масляным затвором, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, поместили 21,4 г двунатриевой соли 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана и 25 г сухого бензола. К этой смеси медленно при перемешивании вводили 12 г метилэтоксидихлорсилана; реакционная смесь разогрелась до 60—65°. Перемешивание продолжали еще в течение 2 час. Отфильтровывали NaCl, отгоняли от фильтрата бензол и остаток подвергали фракционированной перегонке в вакууме. Выделен гентаметилэтоксициклотетрасилоксан с т. кип. 65°/1,5 мм; выход 11,3% от теоретического.

Найдено, %: С 34,00; 33,90; Si 33,10; 32,60; Н 7,76; 8,17;
OC₂H₅ 12,5; 12,4.

C₁₁H₂₆O₅Si₄. Вычислено, %: С 33,12; Si 34,35; Н 7,97;
OC₂H₅ 13,7.

Одновременно получен высококипящий остаток, выход 15,8 г.

Гентаметилбутооксициклотетрасилоксан. Из 25,9 г двунатриевой соли 1,5-диоксигексаметилтрисилоксана и 17,1 г метилбутоксидихлорсилана по методике, описанной выше, получили 3,5 г гентаметилбутооксициклотетрасилоксана с т. кип. 94—96°/1 мм; выход 11,2% от теоретического.

Найдено, %: С 37,5; 37,4; Si 30,41; 31,5; Н 8,27; 8,52;
OC₄H₉ 20,27; 20,24.

C₁₁H₃₀O₅Si₄. Вычислено, %: С 37,11; Si 31,72; Н 8,49;
OC₄H₉ 29,60.

Выход высококипящего остатка 27,5 г.

Полимеризация гентаметилалкооксиициклотетрасилоксанов. Полимеризацию гентаметилэтоксициклотетрасилоксана проводили в присутствии едкого кали дилатометрическим методом. В градуированные ампулы помешали точно отмеренные количества гентаметилэтоксициклотетрасилоксана (3,5 г) и едкого кали (0,0175 г, 20%-ный раствор в этаноле). Ампулы запаивали и помещали в ультратермостат. Температуру поддерживали постоянной с точностью до 0,5°. Про-

должительность полимеризации составляла 12 час. 40 мин. Во время полимеризации через определенные промежутки времени ампулы вынимали из термостата и измеряли изменение уровня вещества в градуированной части ампулы при 20°. По окончании полимеризации содержимое ампул растворяли в бензоле, фильтровали и отгоняли растворитель. Затем отгоняли мономер при нагревании до 150°/1 мм. Выход полимера составил 81,82% (2,86 г).

Экспериментальные данные средних значений изменения объема приведены на кривой 2 (рис. 2). Для полидиметилметилэтоксисилоксана была определена удельная вязкость 1%-ного раствора в толуоле, которая оказалась равной 0,056.

П о л и м е р и з а ц и ю г е п т а м е т и л б у т о к с и ц и к л о т р а с и л о к с а н а проводили по приведенной выше методике. Выход полимера составил 84,28%. Удельная вязкость 1%-ного раствора полидиметилметилбutoксисилоксана в толуоле составляет 0,055. Содержание бутоксигрупп в полимере составляет 18,6%.

Для сравнения в тех же условиях была изучена полимеризация октаметилциклотрасилоксана. Выход полимера составил 89,34%. Удельная вязкость 1%-ного раствора полидиметилсилоксана в толуоле составляет 0,125.

Выводы

1. Изучена реакция обменного разложения между двунатриевой солью 1,5-диоксигексаметилдисилоксана и метилалкоксидихлорсиланами и синтезированы новые циклические соединения: гептаметилэтоксициклотрасилоксан и гептаметилбutoксисилоксантрасилоксан.

2. Исследована реакция полимеризации гептаметилалкоксициклотрасилоксанов в присутствии KOH и установлено, что замещение одной диметилсилоксановой группы на метилбutoксисилоксановую группу в октаметилциклотрасилоксане резко замедляет скорость полимеризации цикла.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17 XII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. А н д р и а н о в, Л. М. Х а н а н а ш в и л и, Ю. Ф. Ко ноп ч ен к о, Высокомолек. соед., 2, 719, 1960.
2. К. А. А н д р и а н о в, С. Е. Я к у ш к и н а, Изв. АН ССР, Отд. хим. н., 1960, 457.
3. К. А. А н д р и а н о в, А. А. Ж д а н о в, Докл. АН ССР, 114, 1005, 1957.
4. К. А. А н д р и а н о в, С. А. Г о л у б ц о в, Н. П. Л а б у с е в и ч, Ж. общ. химии, 26, 207, 1956.
5. К. А. А н д р и а н о в, А. А. К а з а к о в а, Ж. общ. химии, 29, 3754, 1959.

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF HEPTAMETHYLALKOXYCYCLOTETRSILOXANES

K. A. Andrianov, L. M. Volkova

S u m m a r y

Heptamethylethoxycyclotetrasiloxane and heptamethylbutoxycyclotetrasiloxane have been synthesized by double decomposition between the sodium salt of 1,5-dihydroxyhexamethyltrisiloxane and methyl-ethoxydichlorosilane or methylbutoxydichlorosiloxane. The polymerization of heptamethylethoxycyclotetrasiloxane in the presence of KOH has been investigated. It has been established that the polymerization rate diminishes in the series: octamethylcyclotetrasiloxane > heptamethylethoxycyclotetrasiloxane > heptamethylbutoxycyclotetrasiloxane.