

УДК 678.01:54+678.84

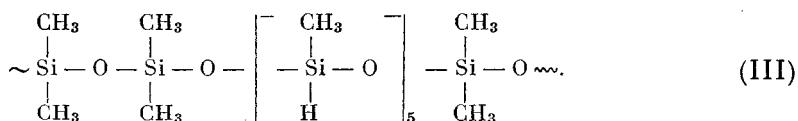
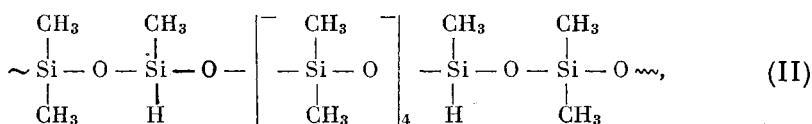
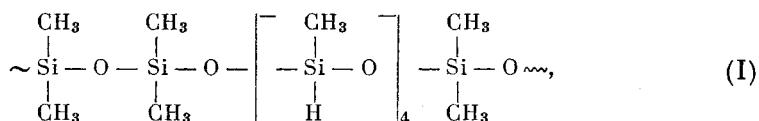
АЛКИЛ(АРИЛ)ГИДРОПОЛИСИЛОКСАНЫ

III. ПРИСОЕДИНЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ К ДИМЕТИЛМЕТИЛГИДРОПОЛИСИЛОКСАНАМ*В. О. Рейхсфельд, Л. А. Григорьева*

Полисилоксаны, содержащие водород, непосредственно связанный с кремнием, представляют большой интерес вследствие высокой реакционной способности связей Si—H. По этим связям могут протекать реакции низкомолекулярных циклических и линейных полисилоксанов со спиртами [1, 2], силенолами [3], непредельными соединениями [4–7]. Одним из нас была показана возможность присоединения винильных производных к высокомолекулярным диметилметилгидрополисилоксанам [8] с целью модификации свойств кремнийорганических полимеров линейного строения.

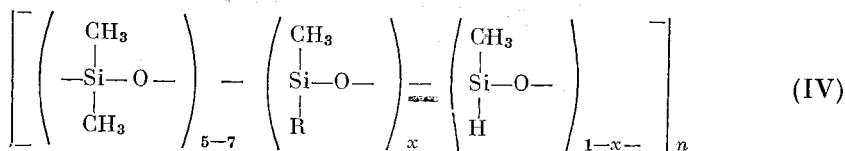
В настоящей работе были изучены условия присоединения некоторых винильных производных к диметилметилгидрополисилоксанам (ДММГПС) и исследованы образующиеся продукты.

Исходные ДММГПС, общей формулы $\{[(CH_3)_2SiO]_{5-7}(CH_3)HSiO\}_n$, где $n = 100–150$, имели различное расположение кремнийгидридных групп:



К этим полимерам присоединялись стирол, α -метилстирол, метилметакрилат и цианистый аллил в присутствии обычного катализатора Спейера ($0,1 M$ раствор $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте) или модификации этого катализатора — раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в тетрагидрофуране. Применение последнего предпочтительней, так как в присутствии изопропилового спирта возможно спшивание полимера.

Были получены аддукты общей формулы:



где при $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $x = 0,76$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$, $x = 0,944$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, $x = 0,89$; $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $x = 0,42$.

При тщательном фракционировании при помощи термогравитационной колонки было установлено, что наряду с моноаддуктами в ряде случаев образуются продукты присоединения двух (или более) молекул аддента к каждой связи $\text{Si}-\text{H}$.

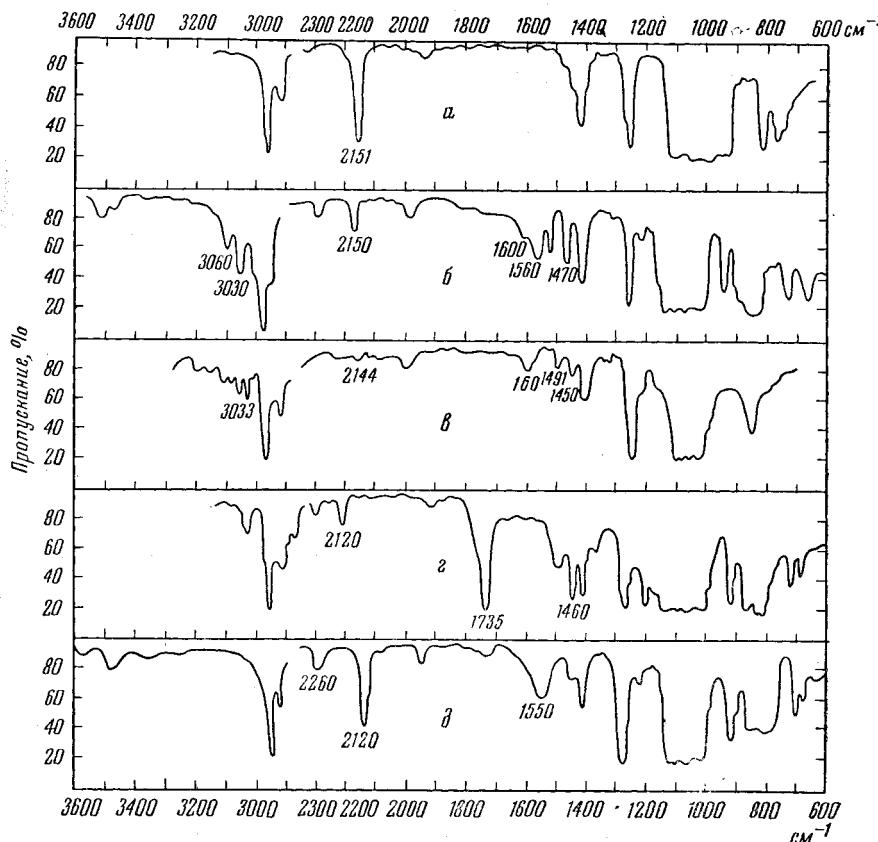


Рис. 1. ИК-спектры:

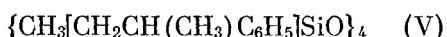
а — исходный ДММГПС; б — аддукт ДММГПС и стирола; в — аддукт ДММГПС и а-метилстирола; г — аддукт ДММГПС и метилметакрилата; д — аддукт ДММГПС и цианистого аллила

Строение и состав полученных аддуктов определяли по данным химических анализов и ИК-спектрам (рис. 1). Для установления порядка присоединения этих методов оказалось недостаточно. Поэтому было осуществлено исследование спектров протонного магнитного резонанса (ПМР) аддуктов полимера I и а-метилстирола.

Для облегчения интерпретации спектра ПМР была синтезирована модель исследуемого полимера, представляющая собой продукт присоединения а-метилстирола к смеси низкомолекулярных линейных метилгидрополисилоксанов (содержание звеньев $-\text{CH}_3(\text{H})\text{SiO}$ — 100%). Спектры ПМР полимера и модели представлены на рис. 2. В спектре модели

(рис. 2, а) видна интенсивная группа сигналов в области $\delta \approx +3,7$ м. д., которая могла возникнуть только за счет спин-спинового взаимодействия протонов соседствующих групп CH, CH₂ и CH₃. Наличие всех этих групп свидетельствует о том, что присоединение α -метилстирола протекает по правилу Фармера. В случае присоединения по правилу Марковникова в спектре должны были бы наблюдаться только нерасщепленные сигналы от изолированных групп CH₃ (два сигнала) и сигнал от протонов бензольного кольца в области $\delta \approx -2$ м. д. К сказанному следует добавить, что сигнал от метильных групп в области $\delta \approx +5$ м. д. расщеплен, что можно объяснить влиянием метиновой группы через атом кремния. Сопоставление спектра модели и спектра полимера показывает их полную идентичность, за исключением легко объяснимой разницы в интенсивностях сигналов. Таким образом, имеются все основания для заключения о присоединении непредельных веществ, подобных α -метилстиролу, к ДММГПС по правилу Фармера.

Мы рассчитывали получить дальнейшие подтверждения предполагаемого строения аддукта полимера I и α -метилстирола путем встречного синтеза. Для этого был приготовлен тетра-(2-фенилпропил)тетраметилциклотрасилюксан



и сделана попытка провести его полимеризацию и сополимеризацию с октаметилциклотрасилюксаном. Оказалось, что V ни при каких условиях не образует полимеров или сополимеров, что свидетельствует о высокой устойчивости цикла в этом соединении.

В табл. 1 приведены основные характеристики полученных полимеров.

Экспериментальная часть

Исходные продукты. Октаметилциклотрасилюксан (ОМЦТС) — технический продукт, подвергнутый промывке, сушке и фракционированию; т. кип. 175°, n_D^{20} 1,3968. Тетраметилциклотрасилюксан (ТМЦТС) и пентаметилциклогексасилюксан (ПМЦПС) синтезированы по методике, описанной ранее [9]; гептаметилциклотрасилюксан (ГМЦТС) получен по методу, описанному Соколовым [10].

Характеристики продуктов. ТМЦТС: т. кип. 36,5—38° / 10 мм, n_D^{20} 1,3870; по литературным данным [11] т. кип. 134,5—135° / 755 мм, n_D^{20} 1,3870; содержание активного H, %: найдено 1,65; 1,66; вычислено 1,68. ПМЦПС: т. кип. 53—54° / 9 мм, n_D^{20} 1,3912; по литературным данным [11] т. кип. 168—168,9° / 755 мм, n_D^{20} 1,3912; содержание активного H, %: найдено 1,67; 1,69; вычислено 1,68. ГМЦТС: т. кип. 64,5—65° / 12 мм, n_D^{20} 1,3947; по литературным данным [10] т. кип. 84,5° / 50 мм, n_D^{20} 1,3965; содержание активного H, %: найдено, 0,360; 0,355; вычислено 0,357.

ДММГПС были получены сополимеризацией соответственно ТМЦТС, ГМЦТС и ПМЦПС с ОМЦТС по методике, описанной в [9]. Молекулярный вес определяли вискозиметрически с использованием констант для диметилполисилюксана, что допустимо в первом приближении.

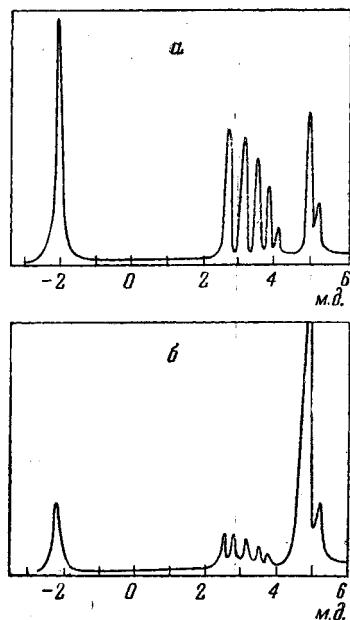


Рис. 2. ПМР-спектры аддуктов с α -метилстиролом (спектрограф JRM-3, 40 кц):

а — модель (низкомолекулярный метилгидросилюксан); б — ДММГПС

Характеристика продуктов присоединения непредельных веществ к ДММГПС

Таблица 1

Аддукт	Мол. вес	Содержание акт. H, %	Элементарный состав, %							
			C		H		Si		N	
			вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
$\left[\left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{SiO}} \right)_{6,1} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}_3} \right)_{0,944} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{H}}{\text{H}} \right)_{0,056} - \right]_n$	224 300	0,011	41,8	41,0	8,03	8,10	31,9	32,2	—	—
$\left[\left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{SiO}} \right)_{6,1} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5}{(\text{CH}_2)_2 \text{C}_6\text{H}_5} \right)_{0,76} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{H}}{\text{H}} \right)_{0,24} - \right]_n$	217 500	0,047	39,2	39,0	7,90	8,35	33,6	32,0	—	—
$\left[\left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{SiO}} \right)_{6,1} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{CH}_2 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_2}{\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5} \right)_{0,76} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{H}}{\text{H}} \right)_{0,24} \right]_n$	—	—	44,2	45,4	7,88	8,10	29,6	28,5	—	—
$\left[\left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{SiO}} \right)_{6,1} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{CH}_2 - \text{CHO}}{\text{CH}_2 - \text{CHO}} \right)_{0,76} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{H}}{\text{H}} \right)_{0,24} \right]_n$	121 300	0,022	35,3	35,3	7,96	8,40	33,1	33,6	—	—
$\left[\left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{SiO}} \right)_{6,1} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{CH}_2 - \text{C}(\text{OCH}_3) - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OCH}_3)}{\text{C}(\text{OCH}_3) - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OCH}_3)} \right)_{0,76} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{H}}{\text{H}} \right)_{0,24} \right]_n$	—	—	38,5	38,6	7,96	8,12	28,9	26,4	—	—
$\left[\left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{SiO}} \right)_{5,6} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{CH}_2 - \text{C}(\text{OCH}_3) - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OCH}_3)}{(\text{CH}_2)_2 \text{CN}} \right)_{0,42} - \left(-\frac{\text{CH}_3}{\text{Si}} - \text{O} - \frac{\text{H}}{\text{H}} \right)_{0,58} \right]_n$	76 000	0,121	33,1	32,5	7,92	8,30	36,8	35,3	1,47	1,31

Содержание активного водорода устанавливали разложением плавкии полимера спиртовым раствором KOH в приборе Церевитинова. Характеристики полученных сополимеров (I—III) приведены в табл. 2.

Присоединение стирола к сополимеру I. В трехгорлую колбу, сплющенную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещали 56,8 г 10%-ного раствора полимера I в стироле и 0,074 мл 0,1 M раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в тетрагидрофуране. Реакционную смесь нагревали в токе азота при 30° в течение 6 час. По окончании реакции смесь фильтровали в большой избыток метилового спирта. Осажденный полимер переосаждали 3—4 раза из бензольного раствора в метиловый спирт для освобождения от не выступившего в реакцию стирола, а затем высушивали в вакууме до постоянного веса. Выход полимера 96,7%. При фракционировании полимера в термогравитационной колонке получены две фракции.

Присоединение α -метилстирола к сополимерам I и III. 52 г 20%-ного раствора сополимера I в α -метилстироле и 0,068 мл 0,1 M раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте нагревали при перемешивании при 50° в течение 3—4 час. Продукт присоединения выделяли, как описано выше. Выход полимера 86,2%. При фракционировании в термогравитационной колонке выделена одна фракция. Аналогичный аддукт получен тем же путем из сополимера III.

Присоединение метилметакрилата к сополимеру I. 55,3 г 15%-ного раствора сополимера I в метилметакрилате и 0,072 мл 0,1 M раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте перемешивали при 80° в течение 4—5 час. Полимер выделяли, как описано выше. При фракционировании в термогравитационной колонке получены 3 фракции. Данные о двух из них приведены в табл. 1. Количество третьей фракции оказалось очень малым.

Присоединение цианистого аллила к сополимеру II. 10,6 г сополимера II, 7,2 г цианистого аллила и 0,118 г 0,6 M раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте растворяли в 52,7 г CCl_4 . Смесь перемешивали при 75° в течение 12 час. Продукт реакции переосаждали 3—4 раза из раствора в CCl_4 в метиловый спирт, затем высушивали в вакууме. Выход продукта присоединения 66,2%. При фракционировании в термогравитационной колонке получено две фракции — исходный полимер и аддукт.

Фракционирование продуктов присоединения осуществляли в термогравитационной колонке типа «труба в трубе», высотой 77,4 см, с расстоянием между стенками 0,03 см, при разности температур между холодной и горячей стенками 30° . Конструкция колонки описана Джонсом и Мильбергером [12]. Для фракционирования брали 3—4%-ные растворы полимеров в бензоле. По истечении 5—6 час. отбирали верхнюю и нижнюю фракции, объемом по 2,5 мл. Растворитель удаляли и полимер анализировали.

Выводы

1. Разработана методика присоединения некоторых ненасыщенных углеводородов и их производных к диметилметилгидрополисилоксанам (ДММГПС) в присутствии катализаторов Спейера. Выделены и охарактеризованы продукты присоединения α -метилстирола, стирола, метилметакрилата и цианистого аллила к ДММГПС.

2. Показано, что в реакциях присоединения стирола и метилметакрилата паряду с продуктами присоединения образуются теломеры.

3. На примере реакции α -метилстирола с ДММГПС доказано, что присоединение идет по правилу Фармера.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
23 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

- R. Decker, H. Holz, Франц. пат. 1040941, 1953; РЖХим, 38492П, 1955.
- R. Decker, H. Holz, Франц. пат. 1037037, 1953; РЖХим, 22532П, 1955.
- R. L. Merker, пат. США 2967170, 1961.
- J. I. Speier, J. Organ. Chem., 24, 2052, 1959.

5. S. Nitzsche, Makromolek. Chem., 34, 231, 1959.
6. G. Greber, L. Metzinger, Makromolek. Chem., 39, 189, 1960.
7. D. L. Bailey, пат. США 2967876, 1961; РЖХим, 5Л109, 1962.
8. В. О. Рейхсфельд, А. И. Бондаренко, Высокомолек. соед., 3, 487, 1961.
9. В. О. Рейхсфельд, А. Г. Иванова, Высокомолек. соед., 4, 30, 1962.
10. Н. Н. Соколов, Ж. общ. химии, 29, 248, 1959.
11. А. П. Крещков, В. А. Борк, Л. В. Мышилева, Г. Д. Нессонова, Анализ кремнийорганических соединений, Госхимиздат, М., 1954, стр. 240.
12. A. L. Jones, E. C. Milberger, Industr. and Engng. Chem., 45, 2689, 1953.

ALKYL(ARYL)HYDROPOLYSILOXANES

III. ADDITION OF UNSATURATED HYDROCARBONS AND THEIR DERIVATIVES TO DIMETHYLMETHYLHYDROPOLYSILOXANES

V. O. Reichsfeld, L. A. Grigoreva

S u m m a r y

A procedure for adding unsaturated hydrocarbons and their derivatives to dimethylmethylhydropolysiloxanes (DMMHPS) has been developed. The products of the addition of α -methylstyrene, styrene, methyl methacrylate and allyl cyanide to linear high molecular DMMHPS have been isolated and described. It has been found that in some cases telomerization occurs besides addition, side chains being formed containing 2–3 units of the addend. It has been shown on the example of the reaction of α -methylstyrene with DMMHPS that the addition obeys Farmer's rule.